

SÉRIE A, n° 1896

N° D'ORDRE :

2763

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LIN CHE KIN

Licencié ès sciences
Ingénieur chimiste

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTRALE ET A LA SYN-
THÈSE LES PHTALÉINES DISSYMMÉTRIQUES ET DE
LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1939** devant la Commission d'examen.

11 JUIL 1939
M. JEAN PERRIN..... *Président.*
M^{me} RAMART-LUCAS..... } *Examineurs.*
M. H. GAULT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1896

N° D'ORDRE :

2763

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LIN CHE KIN

Licencié ès sciences
Ingénieur chimiste

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTRALE ET A LA SYN-
THÈSE DES PHALÉINES DISSYMETRIQUES ET DE
LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1939** devant la Commission d'examen.

M. JEAN PERRIN..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS.....

M. H. GAULT..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LEBESGUE.	LESPIEAU.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	MARCHIS.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	VESSIoT.	Léon BERTRAND
	GUILLIET.	PORTIER.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	MOLLIARD.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	LAPICQUE.	BOHN.
	AUGER.	G. BERTRAND.	RABAUD.
	DANGEARD.		

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ.....	† Zoologie.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM ..	† Botanique.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRÈS.....	Mécan. théor. des fluides.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	† Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	JacquesBOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON CHER MAÎTRE

MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de ma respectueuse
et très profonde gratitude.*

A MES CHERS PARENTS

Faible témoignage d'affection.

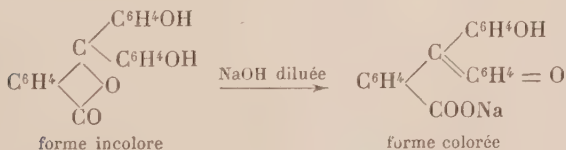
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTRALE ET A LA SYNTHÈSE DES PHTALÉINES DISSYMÉTRIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS

Par LIN CHE KIN

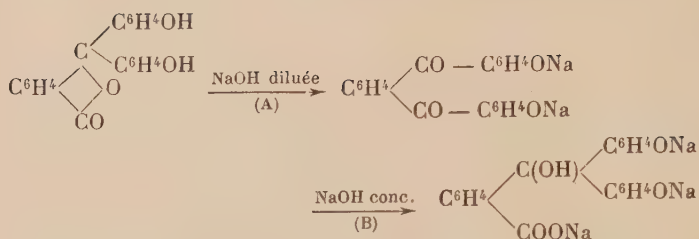
INTRODUCTION

On sait l'intérêt qu'a suscité depuis longtemps l'étude de la structure des phtaléines. Les nombreuses recherches qui ont été poursuivies afin d'expliquer les changements de couleur, et par suite de structure, que présentent ces substances suivant les conditions dans lesquelles elles se trouvent, ont conduit à des interprétations parfois très différentes.

Selon Bernthsen (1), l'apparition de la coloration de la phénolphtaléine en milieu alcalin est expliquée par la formation d'un composé quinonique avec ouverture de la chaîne lactonique selon le schéma :



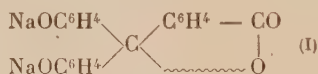
D'après H. Meyer (2), cette coloration ne peut s'expliquer que par une transposition intramoléculaire conduisant au produit dicétonique selon (A) et l'auteur s'explique la décoloration de la phénolphtaléine en solution dans NaOH concentrée par la formation d'un composé carbinolique selon (B).



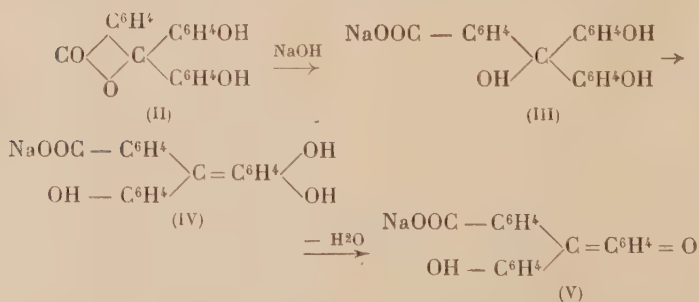
Waddell (3) ayant attribué, en 1899, la coloration des sels de la phénolphthaléine à un phénomène d'ionisation, Green (4) montra, par une étude chimique, que cette conception ne pouvait être admise.

Récemment, des mesures spectrales ont permis à Mme Ramart (5) de mettre en évidence le fait que l'ionisation ne modifie pas l'absorption de façon sensible.

Plus tard, en 1905, Baeyer (6) appliquait aux phthaléines sa conception de la valence carbonium. L'auteur pensait que la coloration des phthaléines est due à la présence d'une valence aisément ionisable qu'il représente par une ligne brisée, c'est ainsi qu'il attribue au sel coloré de la phthaléine la forme I :

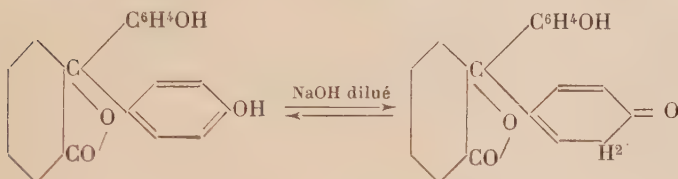


Gomberg (7) expliquait l'action des alcalis sur la phénolphthaléine par les séries de transformations II, III, IV, V.



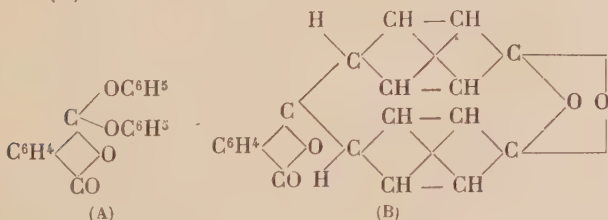
Cette interprétation étant une conséquence directe de la théorie du quinocarbonium du même auteur.

D'après Acrée (8), la coloration de la phénolphtaléine est due à la formation d'un quinophénate, tandis que Frasmann (9) attribue la couleur des phtaléines à un équilibre céto-énolique :



Mme Ramart (10), à la suite de l'étude des spectres d'absorption des dérivés hydroxylés du triphénylméthane, des phénols-sulfones phtaléines et des phtaléines, a montré que les formes colorées de ces trois séries de produits ont les mêmes spectres (compte tenu de la présence de certains substituants) et par suite les mêmes structures. Il s'ensuit que, étant donné, d'une part, que la benzaurine ne peut avoir les constitutions proposées par H. Meyer et Acrée et que, d'autre part, les tétrabromophénolphtaléines ne peuvent exister sous la forme énolique, les hypothèses émises par ces auteurs ne peuvent être retenues.

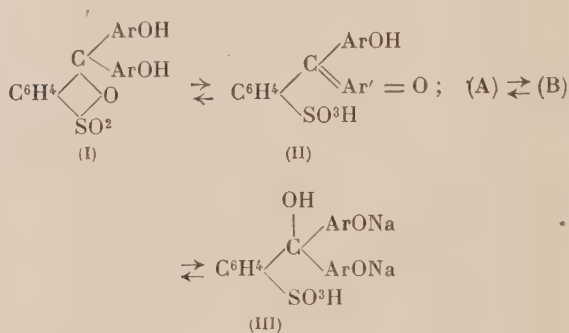
Par ailleurs, Bernardo Oddo (11), n'ayant pas constaté la présence d'H mobiles dans la phénolphtaléine par le réactif de Grignard (méthode Zéréwitinoff), propose deux formules nouvelles pour représenter la structure de cette substance : (A) ou (B).



L'analyse spectrale des phénols-sulfones-phtaléines et des phtaléines a permis à Mme Ramart (12) de montrer que ces

substances peuvent exister sous trois formes isomères transformables l'une en l'autre réversiblement, une forme lactonique incolore (I) et deux formes colorées (A) et (B).

L'une de ces formes colorées (A) possède le même spectre et par suite la même structure que la fuchson. Enfin les phthaléines peuvent prendre en milieu fortement alcalin la forme carbinolique (III). Dans le cas des phénols-sulfones-phthaléines, on peut représenter ces diverses transformations par ces schémas :

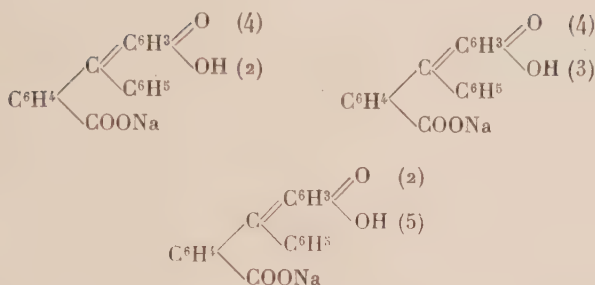


L'isomérisie entre les formes (A) et (B) ne peut s'exprimer par les formules habituelles. Mme Ramart (12) pense que la différence d'absorption entre ces deux isomères peut être attribuée au fait que les angles valentiels de certains atomes ne sont pas les mêmes dans les deux formes.

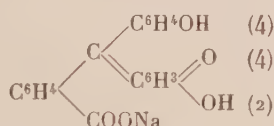
Les présentes recherches constituent une contribution à la synthèse et à l'étude spectrale des phthaléines dissymétriques.

Si les phthaléines symétriques ont été très étudiées, par contre, les recherches qui concernent les combinaisons dissymétriques sont assez restreintes.

Baeyer (13) a nommé les produits de condensation de l'acide benzoylbenzoïque avec les ortho, méta, et para, diphénols, les phthaléines; l'auteur donnait à ces phthaléines, en solution alcaline, les formules suivantes :



En 1917, Orndorff (14) a préparé le premier une phtaléine contenant deux noyaux phénoliques différents, et à laquelle il a donné le nom de phénolrésorcinephtaléine. L'auteur a donné une seule forme quinonique suivante :



L'intérêt des recherches que j'ai entreprises consistait non seulement à établir des méthodes permettant d'obtenir aisément ces substances, jusqu'ici peu accessibles, mais encore à suivre, par l'analyse spectrale, les diverses transformations qu'elles sont susceptibles de subir suivant les conditions dans lesquelles elles se trouvent.

Il était en effet à prévoir, et c'est ce que l'expérience a confirmé, qu'en faisant varier la nature et la position des substituants sur les noyaux aromatiques, l'équilibre entre les diverses formes que peuvent prendre les phtaléines serait modifié.

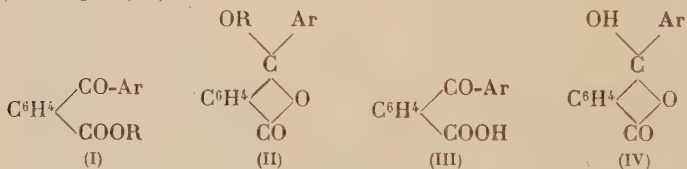
Les méthodes utilisées jusqu'ici pour obtenir les phtaléines dissymétriques consistaient à condenser les acides *o*-benzoylbenzoïques avec des phénols au moyen de l'acide sulfurique concentré ou par simple chauffage.

Or, au cours de ces réactions, il se forme toujours beaucoup d'impuretés et il est difficile de purifier les produits obtenus.

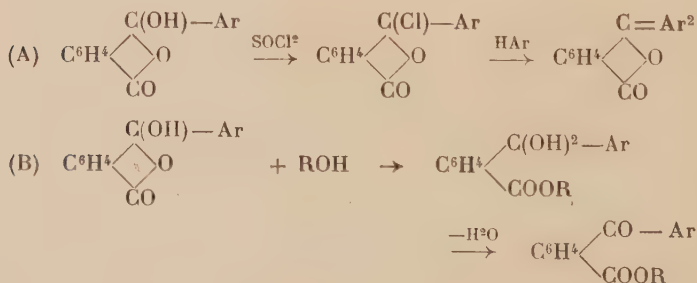
J'ai mis au point un procédé qui m'a permis de préparer très aisément à l'état pur, et avec de bons rendements, la plupart des substances que j'ai étudiées et qui, pour la plupart, n'avaient pas encore été signalées.

L'étude même des corps de la série des acides orthobenzoylbenzoïques qui servent de matières premières pour préparer les phthaléines dissymétriques m'a permis de faire d'intéressantes remarques en ce qui concerne la structure de ces substances.

Le fait que, d'une part, les acides de la série *o*-benzoylbenzoïque peuvent donner deux sortes d'éthers : cétoniques (I) et lactoniques (II) et que, d'autre part, les chlorures de ces acides traités par des carbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium donnent des diarylphthalides, a conduit MM. J. Brecht (15), A. Haller et Guyot (16), H. Meyer (17) et Orndorff (18) à admettre que ces acides ont, non pas la structure cétonique (III), mais la forme oxy-lactonique (IV).



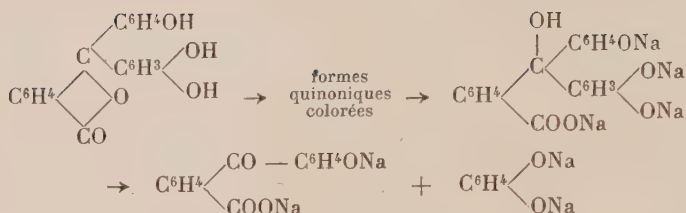
C'est ainsi que MM. A. Haller et Guyot représentent la formation du diphenylphthalide par la réaction de Friedel et Crafts selon (A) et que H. Meyer interprète l'éthérification des acides selon (B) :



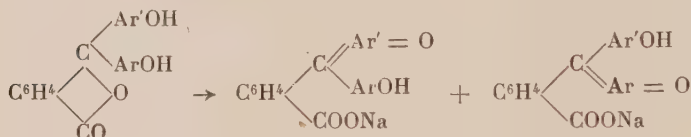
L'observation faite par Mme Ramart-Lucas (19) que l'introduction d'un OH sur un carbone méthanique ne modifie pas de façon sensible l'absorption (dans l'ultra-violet moyen) des corps organiques, m'a permis d'établir que, en solution, les acides *o*-benzoylbenzoïques sont surtout sous forme cétonique et que, si les deux formes sont présentes, comme on est forcé de l'admettre, la forme oxylactonique ne s'y trouve qu'en faible quantité.

L'observation faite par Oddo (11) concernant les hydrogènes mobiles présentait un grand intérêt car, si elle se trouvait exacte, la structure des phtaléines, telle qu'on la représente, devenait très discutable. J'ai repris ces recherches et j'ai constaté que les hydrogènes des fonctions phénols réagissent normalement vis-à-vis des magnésiens. L'erreur de ce savant est sans doute due à un mauvais choix du solvant employé dans la méthode de Zéréwitinoff.

Les mesures d'absorption des phtaléines dissymétriques en solution alcaline à des concentrations variées m'ont permis de déterminer diverses transformations de ces substances. J'ai en particulier observé que les phtaléines colorées en solution alcaline concentrée subissent toutes une transformation plus ou moins complète qui conduit à des corps carbinoliques incolores et que la formation des dérivés carbinoliques est d'autant plus difficile, c'est-à-dire que la forme quinonique est d'autant plus stable, que les deux noyaux benzéniques sont plus substitués. J'ai également constaté que certaines des phtaléines dissymétriques subissent une décomposition par scission de la molécule, que d'autres résistent et que cette décomposition est très accentuée pour les phtaléines qui possèdent un groupement résorcine et surtout un groupe pyrocatéchine.



J'ai observé en plus, par les mesures spectrales, que les phthaléines dissymétriques qui possèdent plus de deux OH phénoliques répartis sur les deux noyaux benzéniques, donnent en solution alcaline, un mélange des deux isomères susceptibles de se former suivant la réaction :



La possibilité pour les phthaléines de donner des corps quinoniques colorés dans les alcalis est liée à l'existence d'au moins deux groupes OH phénoliques, lesquels peuvent être fixés sur le même radical aromatique.

Une étude comparative des spectres d'absorption des phthaléines et des phthalides dissymétriques m'a permis d'observer, d'une part, l'influence de la substitution d'un H dans certains corps organiques que j'ai préparés, dans diverses conditions, par Na, ONa, OH, CH³, OOC — CH³, OCH³, etc... et des groupements aryles divers et, d'autre part, les variations d'absorption des phthaléines dissymétriques colorées en fonction de certaines conditions telles que : la concentration de la solution alcaline, la concentration moléculaire du produit dissous, et le vieillissement. De plus, j'ai pu déterminer les meilleures conditions de stabilité de la forme quinonique des phthaléines dissymétriques.

L'exposé de ce travail est divisé en trois parties. La première est réservée à la préparation et à la purification des

acides aroylbenzoïques, des phtalides méthoxylés et des phtaléines dissymétriques.

La seconde est consacrée aux dosages des hydrogènes mobiles des phtaléines par le réactif de Grignard.

Dans la troisième, la plus importante, se trouve l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen et dans le visible de tous les corps que j'ai préparés.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, sous la direction de Mme Ramart-Lucàs, professeur à la Faculté des Sciences. Ce n'est que d'une façon bien imparfaite que je pourrais la remercier ici des précieux conseils et des encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer avec son inlassable bienveillance. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma très profonde reconnaissance et mon respectueux attachement.

Mlle Montagne, maître de conférences adjoint à la Faculté des sciences de Paris, voudra bien trouver ici l'expression de mes remerciements les plus obligés pour l'aide et les précieux conseils qu'elle m'a toujours prodigués aux cours de ce travail.

Je remercie aussi très sincèrement M. Hoch, assistant à la Faculté des sciences de Paris, Mme Grumez, Mlle Biquard et tous mes camarades.

PREMIÈRE PARTIE

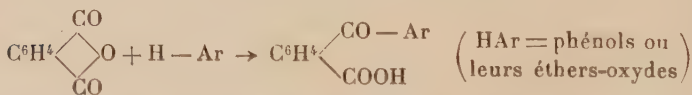
PRÉPARATION ET PURIFICATION DES CORPS ÉTUDIÉS

Les mesures d'absorption dans l'ultra-violet exigent une purification rigoureuse des produits ; il est donc nécessaire d'employer des méthodes de préparation au cours desquelles il ne se forme pas de produits absorbants pouvant modifier l'absorption des corps soumis à l'analyse spectrale.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ACIDES ET DES ÉTHERS ORTHO-AROYLBenZOÏQUES

Les acides ortho-aroylbenzoïques ont été préparés jusqu'ici par la méthode de Friedel et Crafts, c'est-à-dire en condensant l'anhydride phtalique avec des composés aromatiques en présence de chlorure d'aluminium anhydre :



Toutes ces condensations ont été effectuées à chaud. Dans ces conditions, les rendements obtenus en produits purs sont faibles ; il se forme des produits souillés de corps colorés dont il est difficile de les débarrasser. De plus, quand les

composés aromatiques que l'on condense avec l'anhydride phtalique contiennent des fonctions éthers-oxydes, celles-ci sont partiellement hydrolysées en sorte que l'on obtient des mélanges de divers corps.

Après avoir fait divers essais en vue d'améliorer les rendements et d'obtenir des produits plus aisés à purifier, j'ai trouvé des conditions qui permettent de préparer ces substances aisément, avec de très bons rendements et à l'état très pur.

De façon générale la réaction doit être effectuée à une température inférieure à 5°, en employant le nitrobenzène (qui dissout admirablement tous les produits des diverses réactions) comme solvant.

L'avantage de cette condensation à froid consiste à ne pas produire des phtaléines. Le nitrobenzène est le vrai dissolvant qui permet d'obtenir un mélange très intime des produits employés et par suite un très bon rendement.

Sauf indication spéciale, les produits que j'ai préparés ont été obtenus en suivant la technique décrite pour la préparation de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque. J'ai ainsi réalisé, dans d'excellentes conditions, la synthèse de toute une série d'acides méthoxylés :

Acide *o*-benzoylbenzoïque.

Acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque.

Acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque.

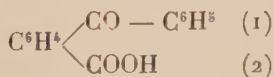
Acide *o*-(diméthoxy-3-4-benzoyl)-benzoïque.

Acide *o*-(diméthoxy-2-4-benzoyl)-benzoïque.

Acide *o*-(diméthoxy-2-5-benzoyl)-benzoïque.

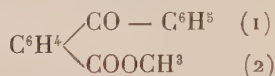
La même méthode m'a permis de préparer directement l'acide *o*-thymoylbenzoïque.

1. — Acide *o*-benzoylbenzoïque



Cet acide s'obtient aisément en se servant des indications de G. Heller (20) : c'est un corps incolore qui cristallise avec une molécule d'eau dans l'alcool dilué et fond à 85°; anhydre il se présente sous forme de poudre fondant à 130° (rendement de 90 à 92 o/o).

2. — *Ether méthylique de l'acide o-benzoylbenzoïque*

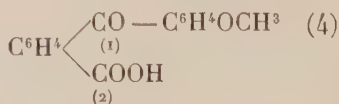


D'après H. Meyer (21), l'éther de l'acide o-benzoylbenzoïque existe sous deux formes, lactonique et cétonique, qui se distinguent l'une de l'autre par leur point de fusion. La première fond à 80°, la seconde à 52°.

Ainsi que l'ont constaté Haller et Guyot (22) dans leurs recherches, quelle que soit la méthode employée, il ne se forme que le produit cétonique.

En opérant comme l'a indiqué H. Meyer (essai repris par A. Haller et Guyot) on dissout d'abord 5 g. d'acide o-benzoylbenzoïque dans 50 cm³ d'eau contenant 1 g. 18 de carbonate de sodium pur anhydre, puis on ajoute 3 g. de sulfate de méthyle; on chauffe à reflux tout en agitant pendant une heure. Après avoir versé le tout dans une solution froide de carbonate de sodium à 15 o/o, on agite, décante et lave une fois à l'eau; le produit est alors cristallisé dans l'alcool méthylique à 70 o/o. Après avoir été séché dans le vide sur l'acide sulfurique concentré pendant 24 heures, on obtient 4 g. 2 d'éther-sel. Le rendement est donc de 80 o/o. Le produit pur fond à 52°.

3. — *Acide o-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque'*



Cet acide a été obtenu pour la première fois par Nourrisson (23) avec un rendement médiocre (29 o/o). En modifiant les conditions opératoires, je suis arrivé à obtenir un produit très pur du premier jet avec un rendement de beaucoup supérieur : 88 à 90 o/o.

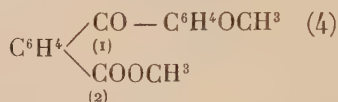
J'ai opéré de la façon suivante : à un ballon d'un demi-litre à deux tubulures, on adapte un agitateur mécanique à soupape de mercure, un thermomètre et un tube de chlorure de calcium. On y introduit 29 g. 6 d'anhydride phtalique sec et 21 g. 6 d'anisol fraîchement distillé dissous dans 50 cm³ de nitrobenzène sec ; on agite mécaniquement le tout, en refroidissant le ballon par un mélange de glace et de sel. Dès que la température du mélange est inférieure à 0°, on introduit progressivement, à l'aide d'un entonnoir qui remplace le tube de chlorure de calcium, 54 g. de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé, en s'arrangeant pour que la température du mélange ne dépasse pas 5°.

Cette opération dure presque une heure. Un dégagement d'acide chlorhydrique, qui ne se produit qu'à la fin de l'expérience, se poursuit pendant plusieurs jours. On laisse le mélange au-dessous de 5° pendant une semaine.

Il s'est formé, dans ces conditions, un produit rouge visqueux ; on le décompose par de l'acide chlorhydrique dilué et de la glace, puis on le lave plusieurs fois avec de l'eau glacée légèrement acidulée. L'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque cristallise au sein du nitrobenzène ; il est essoré rapidement, on le lave ensuite trois fois avec une petite quantité de benzène. Le produit ainsi obtenu est presque incolore ; on le dissout à chaud dans une solution de carbonate de sodium à 15 o/o, la solution alcaline est filtrée ; on acidule ensuite le filtrat limpide par de l'acide chlorhydrique dilué et on obtient un corps huileux incolore qui cristallise rapidement ; on pulvérise les cristaux, puis on les essore. Le produit essoré pèse 45 g. après avoir été séché. On le purifie par cristallisation dans le toluène ; il se présente en petits

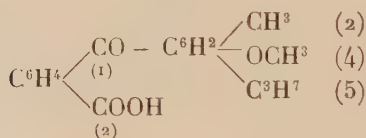
prismes qui fondent à 145° au lieu de 141°-143° (point de fusion donné par Nourrisson).

4. — *Ether méthylique de l'acide o-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque*
(C¹⁶H¹⁴O⁴)



H. Meyer (24) a isolé deux produits isomères en éthérifiant, en milieu acide, l'acide o-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque. L'un de structure lactonique fond à 84°, l'autre cétonique fondant à 83°. En opérant comme à l'ordinaire (voir p. 12) je n'ai obtenu qu'un seul éther fondant à 82° (rendement : 82 o/o)

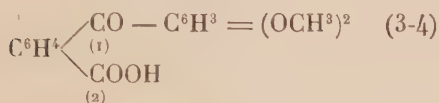
5. — *L'acide o-(méthyl-4-thymol)-benzoïque*
(C¹⁹H²⁰O⁴)



A ma connaissance, cet acide cétonique n'était pas encore connu. C'est un corps incolore qui après avoir été purifié par des cristallisations dans l'alcool se présente sous la forme de longues aiguilles fondant à 155°-156°; il est soluble dans l'acétone et l'éther, peu soluble dans le benzène et le toluène; insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole. L'acide sulfurique concentré colore cet acide en jaune orangé. Le rendement de la préparation est de 85 o/o.

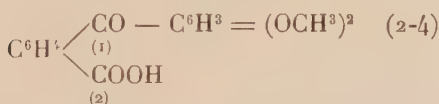
Analyse. — Trouvé o/o : C, 72,91; H, 6,46. Calculé pour C¹⁹H²⁰O⁴ : C, 73,08; H, 6,41.

6. — *Acide o-(diméthoxy-3-4-benzoyl)-benzoïque*
(C¹⁶H¹⁴O⁵)



Cet acide a été préparé par Lagodzinski (25) en condensant le vératrol, en solution dans le sulfure de carbone, avec des quantités équimoléculaires d'anhydride phtalique et de chlorure d'aluminium et en chauffant le tout trois à quatre heures à reflux. En répétant avec soin cette opération, je n'ai pu obtenir le rendement de 50 o/o indiqué par l'auteur. La méthode décrite page 13, par contre, m'a fourni ce produit avec un rendement de 65 o/o. Après purification dans l'alcool, l'acide forme des cristaux prismatiques fondant à 234°.

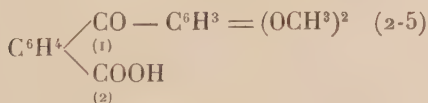
7. — *Acide o-(diméthoxy-2-4-benzoyl)-benzoïque*
(C¹⁶H¹⁴O⁵)



Opérant comme Lagodzinski, Tambour (26) a obtenu cet acide, fondant à 164°, en condensant des quantités équimoléculaires d'éther diméthylique de la résorcine et d'anhydride phtalique en présence d'une molécule et demie de chlorure d'aluminium.

En opérant selon le processus indiqué (p. 13) j'ai obtenu un produit identique à celui de Tambour. Le rendement est de 68 à 70 o/o.

8. — *Acide o-(diméthoxy-2-5-benzoyl)-benzoïque*
(C¹⁶H¹⁴O⁵)



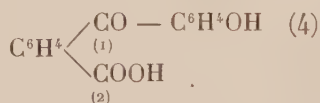
Lagodzinski (25) a préparé cet acide avec un rendement de 50 o/o par la même méthode qui lui avait déjà permis d'obtenir l'acide *o*-(diméthoxy-3-4-benzoyl) benzoïque.

J'ai condensé à froid, comme à l'ordinaire, l'éther diméthylé de l'hydroquinone avec l'anhydride phtalique en présence de chlorure d'aluminium.

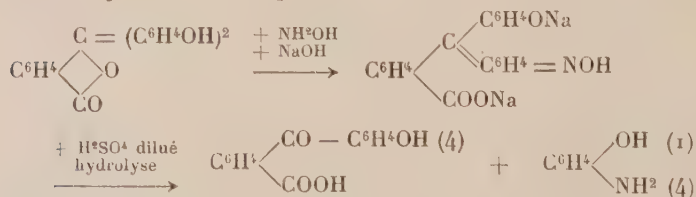
La réaction ne se fait pas aussi bien que dans le cas des deux autres isomères, car le produit obtenu est très coloré et résineux. Pour le purifier, je l'ai repris par une solution de CO^3Na^2 ; de la solution filtrée il a été précipité par l'acide chlorhydrique ; après avoir répété deux fois cette opération, on décolore le produit par des traitements au noir animal en solution alcoolique.

Cet acide cristallise alors dans l'alcool à 65 o/o en prismes presque incolores fondant à 164° (rendement : 50 o/o).

9. — *Acide o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque
($\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^4$)



J'ai préparé ce composé avec un très bon rendement par la méthode de Friedlander (27), c'est-à-dire en hydrolysant l'oxime de la phénolphtaléine. Friedlander explique la réaction par le schéma qui suit :



50 g. de phénolphtaléine sont dissous dans 50 g. de potasse caustique avec 500 cm^3 d'eau, on chauffe à 80° , on ajoute 12 g. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine et on chauffe encore

une demi-heure après décoloration complète de la solution rouge. On laisse refroidir la solution, on l'acidule ensuite par de l'acide acétique pour avoir une solution légèrement acide. L'oxime est alors précipitée sous forme de poudre jaune qu'on essore et qu'on lave à l'eau chaude puis qu'on sèche à l'air. Le rendement de cette préparation est quantitatif.

On dissout ensuite l'oxime dans une solution d'acide sulfurique à 15 o/o à l'ébullition, puis on fait bouillir jusqu'à l'hydrolyse complète indiquée par la disparition de la coloration jaune. On voit ainsi apparaître à la surface des flocons blancs que l'on essore après avoir laissé une nuit au repos; on a alors un produit cristallin qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante; celui-ci fond à 213°. Le rendement de la préparation est presque quantitatif.

Une autre méthode, pour préparer cet acide, consiste à déméthyliser l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl) benzoïque.

J'ai opéré sur 10 g. d'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl) benzoïque qui sont dissous dans 30 g. d'acide acétique glacial, on y ajoute 28 g. d'acide bromhydrique à 48 o/o, on chauffe le tout à reflux à douce ébullition pendant 10 heures, puis on chasse l'acide bromhydrique et l'acide acétique par distillation au bain-marie dans le vide, le résidu cristallin dans le ballon est l'acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque.

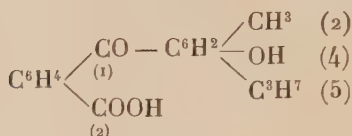
On le lave à l'eau froide puis on le purifie par cristallisation dans l'eau chaude. Ce produit contient alors un peu de phénolphtaléine qui s'est formée au cours de la réaction; on explique cette formation de phénolphtaléine comme suit :

Au cours de la déméthylation, il y a une coupure de la molécule à l'endroit du carbonyle cétonique; j'ai en effet trouvé du phénol libre dans les produits de la réaction. Ce dernier corps réagit sur une partie de l'acide cétonique déméthylé pour former de la phénolphtaléine.

Pratiquement, il est impossible de séparer, par cristallisation dans l'eau, la phénolphtaléine du produit obtenu; après une cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient un acide

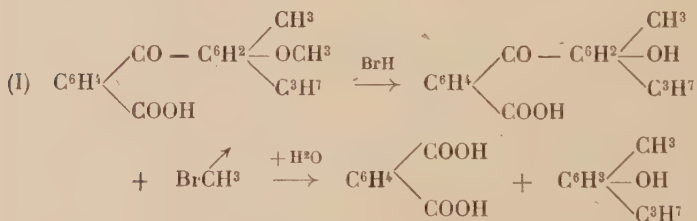
rigoureusement pur colorant seulement en jaune une solution alcaline. Le rendement en produit brut, après cristallisation dans l'eau chaude, est de 90 o/o.

10. — *Acide o-thymoylbenzoïque*
($C^{18}H^{18}O^4$)

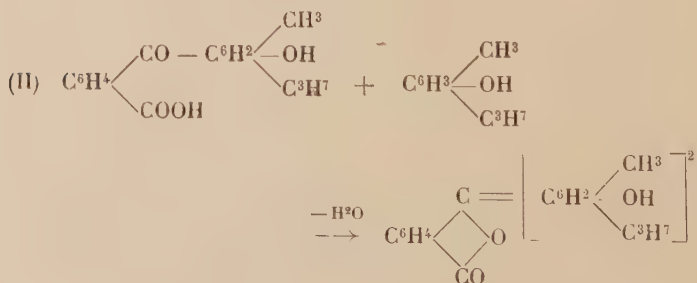


Cet acide n'a pas encore été décrit. J'ai essayé de le préparer par déméthylation de l'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque, mais je n'ai pas réussi à l'obtenir, car l'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque est trop peu stable.

La déméthylation s'accompagne d'une rupture de la molécule, il se forme du thymol et de l'acide phtalique suivant la réaction I.



Ensuite le thymol libéré réagit sur l'acide *o*-thymoylbenzoïque pour former la thymolphtaléine suivant II.



J'ai en effet obtenu une quantité importante de thymol-phtaléine [environ 2 g. 5 à partir de 15 g. d'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque, tandis que le reste du produit est un mélange dont il est presque impossible de séparer un produit pur.

Une condensation directe du thymol avec l'anhydride phtalique, en présence de chlorure d'aluminium, dans le nitrobenzène m'a permis d'obtenir l'acide *o*-thymolbenzoïque facile à purifier, mais le rendement n'est que 35 à 40 o/o.

La condensation se fait à froid pendant une semaine. On décompose le produit rouge visqueux qui s'est formé par l'acide chlorhydrique. Il se forme un produit solide que l'on essore puis lave au benzène, on obtient ainsi un mélange de l'acide cherché avec une grande quantité de matière première. On épuise les acides par une solution de carbonate de sodium à 15 o/o ; le thymol non transformé forme une couche liquide insoluble qui surnage sur la solution carbonatée ; cette dernière contient de l'acide cherché et de l'acide phtalique. On filtre la solution alcaline sur un filtre à plis afin de la débarrasser du nitrobenzène qui reste en suspension et du carbonate d'aluminium. On acidule la solution filtrée. Le produit insoluble, constitué principalement par de l'acide *o*-thymoylbenzoïque, est séparé immédiatement, car la solution ne tarde pas à déposer une grande quantité d'acide phtalique. Cette opération est répétée encore une fois afin d'obtenir un composé presque exempt d'acide phtalique. Il cristallise très bien dans l'alcool dilué. Le produit obtenu est incolore, prismatique et fond à 187°-188°. Il est très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétone, mais peu soluble dans le benzène et le toluène, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole ; il se dissout dans une solution alcaline avec une coloration jaune.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 72,44 ; H, 6,10. Calculé pour $C^{18}H^{18}O^4$: C, 72,48 ; H, 6,04.

CHAPITRE II

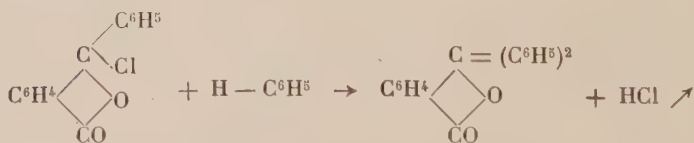
PRÉPARATION DES DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLPHTALIDE

Généralités. — Les phtalides qui seront décrits peuvent contenir un ou plusieurs groupes OCH^3 , et au plus une fonction phénol libre.

Ils possèdent tous une propriété identique ; *ces phtalides mis en présence d'une solution alcaline ne donnent pas de coloration.*

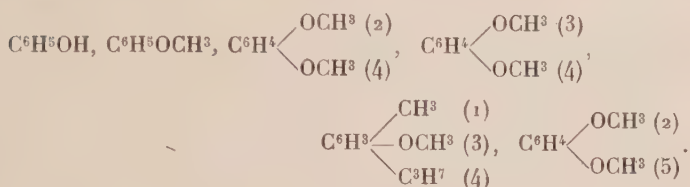
La plupart de ces phtalides sont des corps nouveaux que j'ai obtenus très aisément et avec d'excellents rendements. Leur préparation est basée sur la méthode qui consiste à condenser des phénols et des éthers phénoliques avec les chlorures d'acide benzoylbenzoïque en solution benzénique ; contrairement à ce qu'on pourrait attendre, la condensation fournit des dérivés du diphénylphtalide et non pas des composés dicétoniques.

A. Haller et Guyot (28) ont admis que le chlorure de l'acide *o*-benzoylbenzoïque possède une constitution lactonique ; ces auteurs ont exposé la réaction de Friedel et Crafts selon :

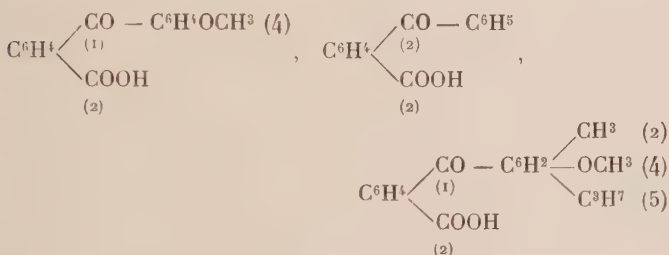


Après avoir apporté quelques modifications à la méthode de Blicke (29), j'ai pu condenser les chlorures des acides aroylbenzoïques avec différents phénols ou éthers-oxydes des

phénols, pendant les formules suivantes rangées dans l'ordre de leur réactivité décroissante :



Les acides cétoniques que j'ai employés, sous forme de chlorure d'acide, se rangent comme suit dans l'ordre de l'activité décroissante :



La condensation se fait généralement sans catalyseur, mais il est parfois nécessaire d'ajouter une petite quantité de chlorure d'aluminium pour augmenter la vitesse de la réaction.

Ordinairement on prépare les chlorures d'acides à partir des acides aroylbenzoïques avec un excès de chlorure de thionyle. Dans certains cas on chauffe le mélange au bain-marie pour faciliter la chloruration. Ces chlorures d'acides, après élimination dans le vide du chlorure de thionyle en excès, sont traités par la quantité de benzène anhydre nécessaire pour les dissoudre, puis on y ajoute la quantité théorique de phénol ou d'éther-oxyde méthylique ; si la réaction de condensation tarde à se déclencher, on ajoute alors une petite quantité de chlorure d'aluminium finement pulvérisé en suspension dans le benzène. Le mélange est générale-

ment abandonné pendant plusieurs jours à la température ordinaire et la condensation se poursuit d'elle-même avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Malgré le dégagement d'acide chlorhydrique il n'y a pas de déméthylation à la température ordinaire alors que la condensation faite à chaud provoque une déméthylation, ce qui donne un produit coloré difficile à purifier.

La formation des dérivés du diphenylphtalide est toujours indiquée par la coloration du mélange, résultat de la production des composés d'addition colorés qui sont formés par les dérivés du diphenylphtalide avec l'acide chlorhydrique gazeux ou le chlorure d'aluminium ; la coloration des solutions, pendant la condensation, varie, suivant les cas, du rouge au violet.

Cependant les corps qui possèdent un seul groupe hydroxylé ou méthoxylé phénolique donnent une coloration souvent jaune ou orangée.

Pratiquement, on hydrolyse le produit par l'eau ou bien par l'acide chlorhydrique dilué, lorsqu'il s'agit de condensations faites en présence de chlorure d'aluminium.

Le benzène et les corps phénoliques non transformés sont entraînés par la vapeur d'eau ; le produit de la condensation se présente alors sous la forme d'une huile jaune qui se prend par refroidissement en une sorte de laque facile à pulvériser.

Bien que les phtalides bruts soient obtenus avec une pureté satisfaisante au premier jet, il est très difficile de les faire cristalliser : ils sont, en effet, suivant les solvants organiques envisagés, ou bien tout à fait insolubles, ou bien extrêmement solubles ; j'ai eu recours dans beaucoup de cas à des mélanges de solvants.

J'ai remarqué que la présence d'un noyau éther-oxyde de thymol dans un phtalide facilite beaucoup la cristallisation. D'ailleurs il ne semble pas que la condensation donne nais-

sance à des corps isomères, le produit cristallisé étant parfaitement homogène.

Presque tous les phtalides que j'ai préparés donnent ordinairement une coloration avec certains corps, tels que l'acide chlorhydrique gazeux, l'acide sulfurique concentré, le chlorure d'aluminium, le tétrachlorure d'étain.

D'après H. Meyer et A. Hantzsch (30), les composés colorés sont des complexes quinoïdiques auxquels les auteurs prêtent les formules suivantes :



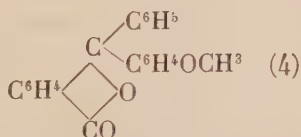
Les phtalides que j'ai obtenus sont insolubles dans une solution de carbonate de sodium. Lorsqu'ils contiennent un groupe —OH phénolique, ils sont solubles dans la soude caustique sans donner de coloration, sinon ils ne sont solubles ni à chaud ni à froid dans une solution alcaline caustique.

L'ouverture de la chaîne lactonique n'a lieu que lorsqu'on fait agir sur les phtalides une solution alcoolique ou acétonique de soude ou de potasse caustique.

La déméthylation de ces phtalides donne un mélange de produits très impurs. Cette grande difficulté de purification rend donc pratiquement impossible, par cette méthode, la préparation des phtaléines dissymétriques.

Ces phtalides sont insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

1. — *p*-méthoxydiphénylphtalide (C²¹O¹⁶O³)



Ce produit se prépare aisément selon deux méthodes :

1^{re} En condensant le chlorure de l'acide *o*-benzoylbenzoïque et l'anisol d'après les indications de Blicke (29) : le produit obtenu, avec un rendement de 95 0/0, se présente, après la cristallisation dans l'acide acétique, sous forme de prismes fondant à 115° ; il donne une coloration jaune avec l'acide sulfurique concentré.

2^e Une autre méthode consiste à traiter l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque par le bromure de phénylmagnésium suivant les indications données par Joseph Chamberlain ; cet auteur a obtenu uniquement le *p* méthoxydiphénylphtalide en opérant de la façon suivante :

On prépare le bromure de phénylmagnésium comme à l'ordinaire, avec 5 g. 4 de magnésium, 200 cm³ d'éther anhydre et 40 g. de bromure de phényle, puis on introduit, en agitant fréquemment une solution de 22 g. d'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque dans l'éther absolu. Il apparaît immédiatement un précipité jaune verdâtre qui subsiste pendant toute la durée du chauffage (36 heures). Après refroidissement, on filtre rapidement ; le précipité est lavé plusieurs fois à l'éther sec puis séché dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré ; enfin il est traité par 200 cm³ d'acide sulfurique à 10 0/0 en évitant toute élévation de la température. Il se dépose un produit jaune qui se prend en une masse demi-solide. On le lave quatre fois par décantation avec de l'eau bouillante puis avec de l'éther de pétrole et enfin on le fait cristalliser dans l'acide acétique.

En opérant ainsi on obtient, en effet, un seul corps. Mais si, avant la dernière cristallisation dans l'acide acétique, on reprend le produit gommeux jaune avec de l'éther ordinaire, il s'y dissout incomplètement. Dans l'éther passe le *p*-méthoxydiphénylphtalide qu'on obtient sous forme résineuse difficile à purifier : le rendement ne dépasse pas 45 0/0.

La partie insoluble est une poudre grise qui, après cristallisation dans l'alcool à 95 0/0, donne 5 g. d'un corps en cristaux

prismatiques fondant à 134° . C'est la *p*-méthoxybenzoylbenzophénone, comme l'indique l'analyse.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 79,71; H, 5,23. Calculé pour $C^{21}H^{16}O^3$: C, 79,75; H, 5,06

Ce corps est soluble à froid dans l'acide acétique et on comprend ainsi que Chamberlain ne l'ait pas isolé.

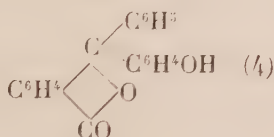
Il avait été préparé par Blicke (32); j'ai préparé sa diphenylhydrazone fondant à 159° comme l'indique cet auteur et d'autre part son dérivé diazinique. P. F. = 161° .

Analyse. — Trouvé o/o : N, 9,072. Calculé pour $C^{21}H^{16}ON^2$ N, 9,085.

La réaction se passe donc en réalité comme l'indique le schéma figuré page 26.

2. — *p*-oxydiphénylphtalide

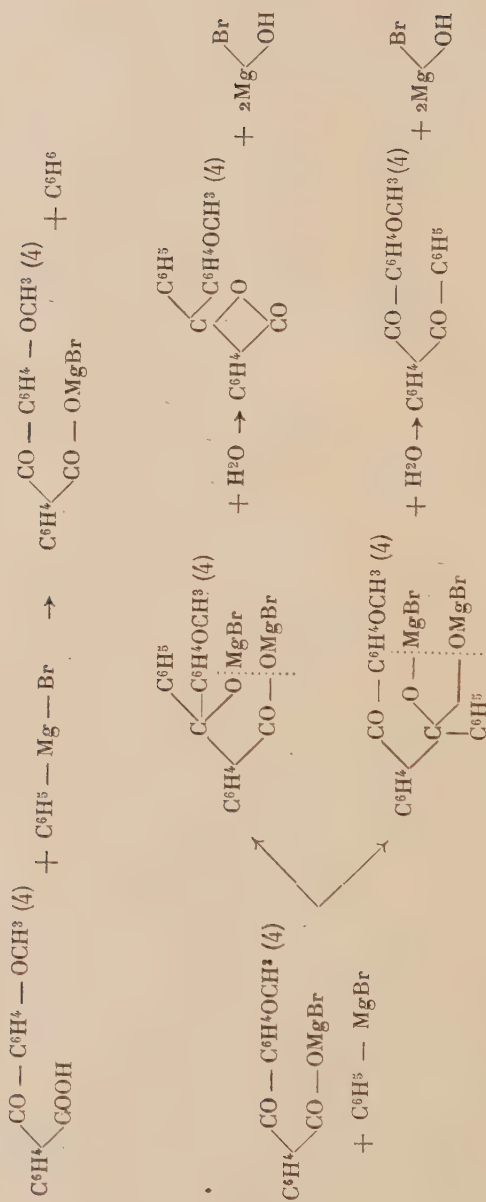
($C^{20}H^{14}O^3$)



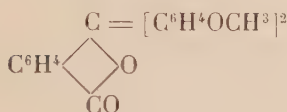
Le chlorure d'acide obtenu à partir de l'acide *o*-benzoylbenzoïque donne avec le phénol, par condensation sans chlorure d'aluminium, l'oxydiphénylphtalide avec un rendement de 95 o/o. Ce phtalide purifié dans l'acide acétique se présente sous forme de prismes incolores fondant à 171° , il est coloré en orangé par l'acide sulfurique concentré.

Une deuxième méthode consiste à déméthyliser le *p*-méthoxydiphénylphtalide. En suivant les indications de Blicke, j'ai obtenu un rendement de 96 o/o, mais ce produit est moins pur que celui obtenu par la première méthode, car il contient un peu de phénolphtaléine.

On explique la présence de ce dernier corps en admettant une réaction semblable à celle qui a été observée par R. Meyer et Pfotenbauer (33) relativement aux échanges des groupes aromatiques des phtaléines.



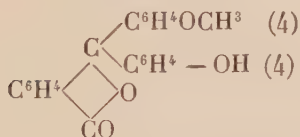
3. — *Ether diméthylque lactonique
de la phénolphtaléine*



On obtient, par la condensation du chlorure de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque avec l'anisol, selon les indications de Blicke (29), un produit incolore fondant à 103° qui est coloré en rouge par l'acide sulfurique concentré. La purification se fait dans l'alcool méthylque.

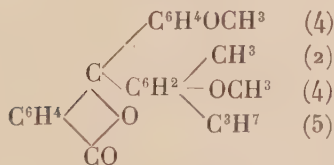
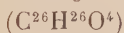
Le rendement de la préparation est de 96 o/o.

4. — *Ether monométhylque lactonique
de la phénolphtaléine*



Selon les indications de Blicke (29), j'ai obtenu par la condensation du chlorure de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque et du phénol, une poudre incolore fondant à 128°. Le rendement de la préparation est de 90 o/o.

5. — *Ether diméthylque lactonique
de la phénolthymolphtaléine*



On transforme 6 g. 5 d'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque en chlorure d'acide, que l'on dissout dans 30 cm³ de benzène et on y ajoute 4 g. 5 d'éther méthylique du thymol. Comme la réaction ne se déclenche pas spontanément, on ajoute 2 g. de chlorure d'aluminium finement pulvérisé en suspension dans 20 cm³ de benzène. Un dégagement d'acide chlorhydrique gazeux ne tarde pas à se produire. La solution vire du jaune au rouge violacé et il se dépose un produit solide.

On laisse le mélange pendant 3 heures. On le décompose par de l'acide chlorhydrique, on le lave à l'eau, puis avec une solution de potasse caustique à 20 o/o; on décante et on entraîne la solution benzénique par la vapeur d'eau pour éliminer l'éther-oxyde du thymol.

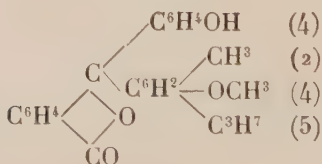
On recueille le produit resté dans le ballon, on le fait cristalliser dans de l'alcool et l'on obtient finalement 9 g. d'un produit incolore prismatique, fondant à 122°, qui est très peu soluble dans le benzène et le toluène, très soluble dans l'acétone et l'acétate d'éthyle, peu soluble à froid dans l'alcool et l'acide acétique mais facilement soluble à chaud dans ces deux solvants. L'acide sulfurique concentré colore le produit en rouge violacé (rend. : 88 o/o).

On peut également obtenir ce produit en condensant le chlorure de l'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque avec l'anisol sans chlorure d'aluminium.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 77,53; H, 6,54. Calculé pour C²⁶H²⁶O⁴ : C, 77,61; H, 6,47.

6. — *Phénol-(méthyl-4-thymol)-phtalide*

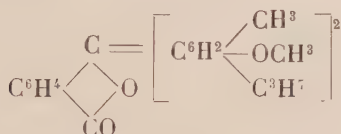
(C²⁶H²⁴O⁴)



J'ai obtenu ce corps en condensant le chlorure de l'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque avec le phénol sans chlorure d'aluminium. C'est un produit incolore, qui, cristallisé dans l'alcool, donne des cristaux prismatiques très solubles dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, peu solubles dans le benzène. Il se ramollit dès 160° et fond complètement à 195°-200°. Le rendement est de 65 o/o. L'acide sulfurique concentré le colore en rouge.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 77,12 ; H, 6,23. Calculé pour $C^{25}H^{24}O^4$: C, 77,32 ; H, 6,19.

7. — *Ether diméthylque lactonique de la thymolphtaléine*
($C^{30}H^{34}O^4$)

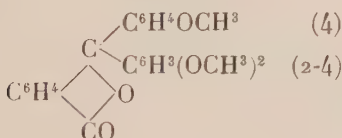


Ce phtalide est obtenu par la méthode utilisée pour la préparation de l'éther diméthylque de la phénolthymolphtaléine.

La condensation se fait en présence de chlorure d'aluminium. J'ai obtenu, par cristallisation dans l'alcool, un produit incolore formé de longues aiguilles fondant à 177°. Il est très soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, peu soluble dans le benzène et le toluène. Le rendement est de 70 o/o.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 78,39 ; H, 7,52. Calculé pour $C^{30}H^{34}O^4$: C, 78,60 ; H, 7,42.

8. — *Ether triméthylque de la phénolrésorcinephtaléine*
($C^{23}H^{20}O^5$)

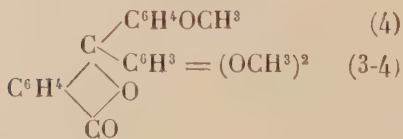


Le chlorure de l'acide *p*-méthoxy-*o*-benzoylbenzoïque, préparé comme à l'ordinaire, est traité par la quantité de benzène nécessaire pour le dissoudre à froid. On le condense alors avec l'éther diméthylique de la résorcine. Il se produit immédiatement un dégagement d'acide chlorhydrique gazeux et la solution tourne du jaune au rouge. On évite avec soin l'humidité de l'air en adaptant un tube de chlorure de calcium au ballon puis on abandonne le mélange pendant une semaine. Après quoi on décompose en versant le liquide rouge dans 200 cm³ d'acide chlorhydrique dilué glacé, on agite fortement et, après avoir transvasé dans un décanteur, on lave plusieurs fois par une solution de soude caustique à 10 o/o. Le dernier lavage est effectué avec de l'eau. La solution benzénique est entraînée ensuite à la vapeur d'eau, l'opération est arrêtée dès qu'il n'y a plus de gouttelettes huileuses à la surface du distillat. Le produit resté dans le ballon se solidifie par refroidissement et forme une laque jaune.

Après séchage à 120°, le produit pèse 13 g. 2 (rendement de 95 o/o). On le purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène. Il se présente sous forme d'aiguilles fines, en houppes, fondant à 230°. L'acide sulfurique le colore en rouge, par transparence, avec un reflet vert. A froid le produit est peu soluble dans tous les solvants organiques usuels, mais il y est assez soluble à chaud.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 73,45; H, 5,34. Calculé pour C²³H²⁰O⁵ : C, 73,40; H, 5,32.

9. — *Ether triméthyllique lactonique
de la phénolpyrocatechinephthaléine*
(C²³H²⁰O⁵)

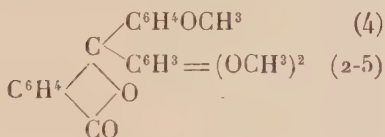
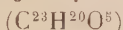


La même méthode déjà appliquée à la préparation de l'éther triméthylque de la phénolrésorcinephthaléine m'a donné, à partir du chlorure de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque et du vétratol, un produit solide avec un rendement de 93 o/o.

Par des cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther, on obtient une poudre incolore qui fond à 98°. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge vif. Elle est soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, l'acétate d'éthyle, mais peu soluble dans l'alcool.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 73,61; H, 5,30. Calculé pour $C^{23}H^{20}O^5$: C, 73,40; H, 5,32.

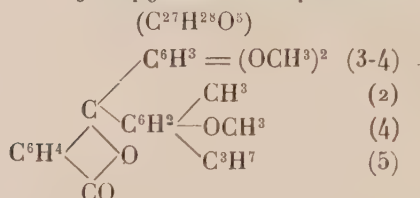
10. — *Ether triméthylque lactonique de la phénolhydroquinonephthaléine*



La condensation du chlorure de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque avec l'éther diméthylque de l'hydroquinone en présence de chlorure d'aluminium, m'a permis d'obtenir, après la cristallisation dans l'alcool, un corps incolore qui fond à 176°. L'acide sulfurique concentré le colore en brun sale. Le produit est peu soluble à froid dans les solvants organiques usuels, mais très soluble à chaud; il cristallise bien en le précipitant d'une solution concentrée benzénique par addition d'éther de pétrole. Le rendement obtenu est de 78 o/o.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 73,35; H, 5,44. Calculé pour $C^{23}H^{20}O^3$: C, 73,40; H, 5,32.

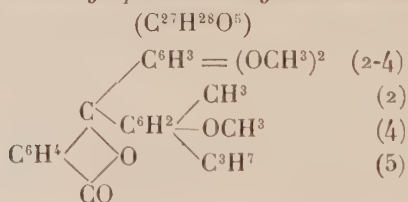
11. — *Ether triméthylque
de la thymolpyrocatechinephtaléine*



La condensation s'est faite, en présence de chlorure d'aluminium, entre 7 g. 5 d'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque, transformé en chlorure d'acide, et 3 g. 75 de vératrol. On obtient finalement 8 g. 75 d'une sorte de laque. Le rendement est de 84 o/o. On purifie le produit dans l'alcool par cristallisation et on obtient des prismes fondant à 158°. L'acide sulfurique le colore en violet. Il est très soluble dans l'acétate d'éthyle et l'acétone, très peu soluble dans le benzène et le toluène.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 74,75 ; H, 6,54. Calculé pour $\text{C}^{27}\text{H}^{28}\text{O}^5$: C, 75,00 ; H, 6,48.

12. — *Ether triméthylque de la thymolrésorcinephtaléine*



La condensation, en présence de chlorure d'aluminium, du chlorure de l'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque avec l'éther diméthylque de la résorcine m'a permis d'obtenir, après cristallisation dans l'alcool, un produit incolore fondant à 168°. Le rendement est de 94 o/o. Les autres propriétés sont semblables à celles de l'éther triméthylque de la thymolpyrocatechinephtaléine.

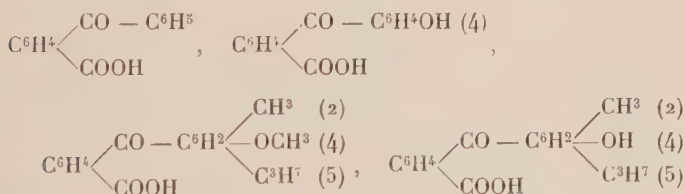
Analyse. — Trouvé o/o : C, 74,73 ; H, 6,52. Calculé pour $\text{C}^{27}\text{H}^{28}\text{O}^5$: C, 75,00 ; H, 6,48.

CHAPITRE III

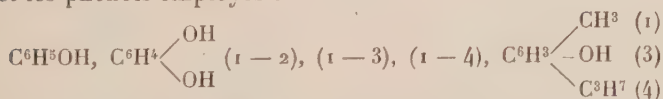
PRÉPARATION DES PHTALÉINES DISSYMMÉTRIQUES

Généralités. — Toutes les phtaléines que je décrirai plus loin sont des corps incolores en solution neutre ou légèrement acide, mais elles *fournissent une coloration intense en solution légèrement alcaline*; c'est la raison pour laquelle je les ai rangées dans les groupes des phtaléines. Chacune de ces phtaléines renferme au moins deux groupes phénoliques libres qui, d'ailleurs, peuvent être fixés sur le même noyau benzénique.

Ces phtaléines dissymétriques, dont la plupart sont des corps nouveaux, s'obtiennent aisément par la méthode de condensation des chlorures des acides aroylbenzoïques avec des phénols déjà décrits. Les acides utilisés ont été :



et les phénols employés :



La condensation se fait ordinairement sans chlorure d'aluminium, mais on ajoute souvent une petite quantité de celui-ci, si le rendement obtenu est trop faible.

La purification des phtaléines est difficile, car les acides cétoniques en excès ne peuvent pas toujours être enlevés par

lavage au carbonate de sodium, ce dernier pouvant entraîner les phtaléines (sauf celles qui renferment un groupement thymol). On lave alors les phtaléines plusieurs fois à l'eau bouillante.

Quant aux phénols en excès, on les entraîne généralement à la vapeur d'eau.

Les phtaléines dissymétriques en solution dans la soude ou la potasse caustique se colorent fortement, elles se décolorent partiellement ou complètement dans une solution de soude ou de potasse très concentrée, ce qui conduit plus ou moins facilement à un dérivé carbinolique.

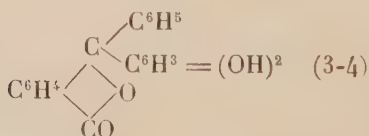
La solution décolorée se recoloré par chauffage.

On verra plus loin que certaines de ces phtaléines dissymétriques se scindent en milieu alcalin en fournissant, d'une part, les acides aroylbenzoïques et, d'autre part, des phénols.

Ces phtaléines sont extrêmement solubles dans la pyridine où elles se dissolvent sans coloration, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

1. — *Benzènepyrocatechinephtaléine*

(C²⁰H¹⁴O⁴)

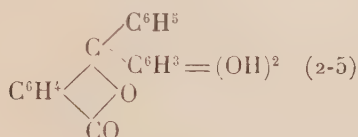


Cette phtaléine a été préparée par Baeyer (13) qui l'a décrite comme fondant à 160°. L'auteur a condensé l'acide *o*-benzoylbenzoïque avec la pyrocatechine en présence d'acide sulfurique concentré. Je l'ai obtenue en condensant le chlorure de l'acide *o*-benzoylbenzoïque avec la pyrocatechine dans une solution benzénique, sans catalyseur. Le produit ainsi préparé cristallise bien dans le chloroforme. Il possède les propriétés décrites par Baeyer mais fond à 170°-171°, soit 10° plus haut que le produit de ce savant. Il est probable que l'auteur avait obtenu un produit moins pur.

Cette phtaléine se colore dans une solution alcaline en rouge, coloration qui, après un repos d'une nuit ou par addition d'une solution chaude concentrée de soude caustique, devient jaune pâle. La phtaléine est difficilement soluble dans le benzène mais très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle et l'éther. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge.

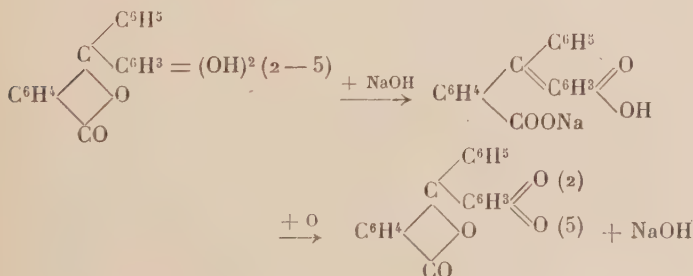
Analyse. — Trouvé o/o : C, 75,20 ; H, 4,45. Calculé pour $C^{20}H^{14}O^4$: C, 75,47 ; H, 4,40.

2. — *Benzènehydroquinonephtaléine*

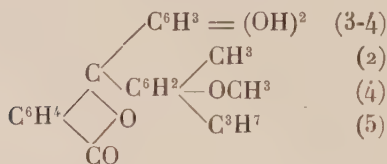


En suivant les indications de Baeyer (13), j'ai obtenu un produit qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 248° ; l'acide sulfurique concentré le colore en vert.

Cette phtaléine colore une solution de soude ou de potasse diluée d'abord en vert, puis, après quelques secondes la coloration devient jaune, puis, si la solution est suffisamment concentrée, il se forme un précipité. Selon Baeyer, ce phénomène est dû à l'oxydation de la solution par l'oxygène de l'eau et de l'air. Voici le mécanisme de la réaction citée par l'auteur :



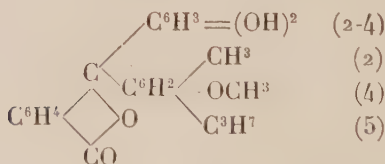
3. — (Méthyl-4-thymol)-pyrocatechinephtaléine
(C²³H²⁴O⁵)



La condensation du chlorure de l'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque avec la pyrocatechine, sans chlorure d'aluminium, en solution benzénique, m'a conduit à un corps fondant à 230° avec un rendement de 92 o/o. Le produit se colore en rouge violacé par l'acide sulfurique concentré, il donne avec la soude et la potasse caustique une solution rouge. Il est soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, peu soluble dans le benzène et le toluène. La purification est faite par cristallisation dans l'alcool.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 74,09 ; H, 6,03. Calculé pour C²³H²⁴O⁵ : C, 74,26 ; H, 5,94.

4. — (Méthyl-4-thymol)-résorcinephtaléine
(C²³H²⁴O⁵)

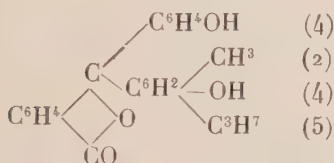


Si dans la réaction précédente, on remplace la pyrocatechine par la résorcine, on obtient une poudre qui précipite en solution benzénique. Après avoir laissé le mélange pendant 4 heures dans la glace, on essore le précipité. Après une cristallisation dans l'alcool, le produit se présente en petits prismes fondant à 210°-211°. Dans une solution de

soude ou de potasse caustique il se colore en jaune orangé et en rouge violacé par contact avec l'acide sulfurique ; il est peu soluble dans les solvants organiques usuels, mais très soluble dans l'acétate d'éthyle et dans la pyridine. Les rendements sont presque quantitatifs.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 74,00 ; H, 6,02. Calculé pour $C^{25}H^{24}O^3$: C, 74,26 ; H, 5,94.

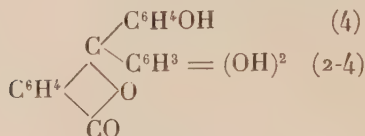
5. — *Phénolthymolphtaléine*
($C^{24}H^{22}O^4$)



Pour obtenir ce produit on traite le chlorure de l'acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque par le thymol, en présence de chlorure d'aluminium, en solution benzénique. Il se produit rapidement un dégagement d'HCl en même temps qu'il se forme un corps solide. On laisse le mélange réagir pendant 3 heures puis on décompose par une solution froide d'acide chlorhydrique dilué puis on lave une fois à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 15 o/o. La solution benzénique est ensuite filtrée, on obtient ainsi un produit cristallisé (Le rendement est de 84 o/o). Le produit purifié dans l'alcool à 80 o/o forme de longues aiguilles, en houppes, qui fondent à 276°. La phénolthymolphtaléine colore une solution diluée de soude ou de potasse caustique en un beau violet qui se décolore presque complètement dans une solution de soude caustique à 30 o/o, lorsque la concentration de soude augmente encore la phtaléine précipite. Le produit cristallisé est très soluble dans l'acétone mais peu soluble dans le benzène et le toluène.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 77,05; H, 5,96, Calculé pour $C^{24}H^{22}O^4$: C, 77,01; H, 5,88.

6. — *Phénolrésorcinephtaléine*

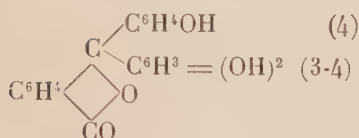


Cette phtaléine a été préparée par Orndorff (14) en chauffant à 170° l'acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque avec la résorcine.

L'auteur a obtenu un produit très impur qui a dû être purifié par transformation en un dérivé triacétylé.

Au contraire la condensation du chlorure de l'acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque avec la résorcine, sans chlorure d'aluminium, m'a fourni, avec un bon rendement, un produit facile à purifier directement par cristallisation.

Après avoir mélangé la résorcine avec le chlorure d'acide en solution benzénique, on voit apparaître un corps rouge visqueux qui s'agglomère aussitôt. On laisse ensuite le mélange à la température ordinaire, à l'abri de l'humidité, pendant 12 heures, puis on le décompose par l'eau; on obtient ainsi un produit visqueux légèrement rose qu'on dessèche et qu'on fait cristalliser dans l'éther ordinaire. Un composé est obtenu sous forme d'une poudre fondant à 205° au lieu de 202° , point indiqué par Orndorff. Il se colore, dans une solution de carbonate de sodium et de soude caustique, en rouge cerise et, en rouge brillant, par l'acide sulfurique concentré. Cette phtaléine est très peu soluble dans l'acétone, l'éther et le benzène, très soluble dans l'alcool et l'acétate d'éthyle. Le rendement est de 80 o/o.

7. — *Phénolpyrocatéchinephtaléine*


Le chlorure de l'acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque préparé suivant la méthode habituelle, est dissous dans cinq fois son poids de benzène, on y ajoute ensuite la quantité théorique correspondante de pyrocatéchine, le dégagement d'acide chlorhydrique se poursuit lentement. Après avoir abandonné le mélange pendant 3 jours, on le décompose de la manière ordinaire. On obtient, après entraînement à la vapeur d'eau, un produit solide à froid. Il est très soluble dans les solvants organiques usuels. Il possède les propriétés habituelles des phtaléines, il se colore en violet en solution alcaline, mais il ne peut être purifié par suite de sa trop grande solubilité dans tous les solvants.

*Préparation du triacétate
de phénolpyrocatéchinephtaléine (C²⁶H²⁰O⁸).*

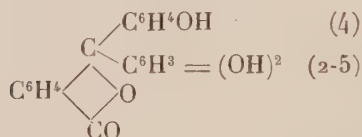
Le produit incristallisable obtenu précédemment est traité par quatre fois son poids d'anhydride acétique : on porte le mélange à une douce ébullition pendant 8 heures, puis on verse le tout dans l'eau froide, en agitant fortement. On laisse ensuite en contact pendant 12 heures et on essore le produit insoluble. On le dessèche et le cristallise dans l'éther. Il se présente alors sous la forme d'une poudre incolore qui s'hydrolyse très lentement dans une solution alcaline mais plus rapidement dans une solution hydroalcoolique et plus rapidement encore dans une solution acétonique. L'acide sulfurique concentré le colore en rouge pourpre. Le produit pur fond à 148°, il est très soluble dans l'acétate

d'éthyle, l'acétone, peu soluble dans l'alcool à froid, très peu soluble dans l'éther et le benzène.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 68,10 ; H, 4,42. Calculé pour $C^{26}H^{20}O^8$: C, 67,83 ; H, 4,35.

Le triacétate est traité pendant 4 heures à l'ébullition par une solution de potasse caustique alcoolique, puis on verse le mélange dans l'eau acidulée. On obtient ainsi un corps visqueux, à peine coloré en jaune, qui ne cristallise pas.

8. — Phénolhydroquinonephtaléine

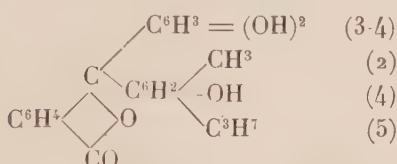
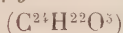


On prépare cette phtaléine à partir du chlorure de l'acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque et de l'hydroquinone. On dissout d'abord l'hydroquinone dans la solution benzénique du chlorure d'acide en chauffant légèrement, puis on ajoute la quantité nécessaire de chlorure d'aluminium qui est environ le double du poids de l'hydroquinone. Après avoir abandonné le mélange à la température ordinaire pendant une nuit, on le décompose de la manière habituelle, puis on le soumet à un entraînement à la vapeur d'eau, après quoi on chauffe encore le produit plusieurs fois dans l'eau bouillante. On obtient ainsi un corps visqueux brun sale qu'on fait cristalliser dans l'acétone. Il se forme, avec un très mauvais rendement, des cristaux prismatiques incolores qui fondent mal, se ramollissant dès 220° et fondant très lentement à 240°-245° avec décomposition. L'acide sulfurique concentré colore le corps en brun. Cette phtaléine est soluble dans les solvants organiques usuels mais peu soluble dans le benzène. Sa solution alcaline se colore en vert foncé puis

tourne au rouge et finalement, après quelques heures, au jaune brunâtre. Elle subit probablement une oxydation semblable à celle que Baeyer a décrite pour son homologue (la benzènehydroquinonephthaléine).

Analyse. — Trouvé o/o : C, 71,69; H, 4,21. Calculé pour $C^{20}H^{14}O^3$: C, 71,86; H, 4,19.

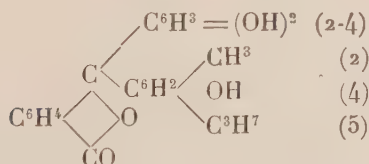
9. — *Thymolpyrocatechinephthaléine*



La condensation du chlorure de l'acide *o*-thymoylbenzoïque avec la pyrocatechine, en présence de chlorure d'aluminium, fournit la phthaléine (avec un rendement de 70 o/o) qui, après cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de poudre incolore fondant à 284°. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge. Sa solution de soude ou de potasse caustique est violet sombre; elle est très soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, peu soluble dans le benzène et le toluène.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 73,68; H, 5,64. Calculé pour $C^{24}H^{22}O^3$: C, 73,85; H, 5,64.

10. — *Thymolrésorcinephthaléine*



J'ai obtenu cette substance avec un rendement de 80 o/o par la condensation du chlorure de l'acide *o*-thymolbenzoï-

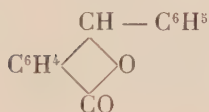
que avec la résorcine, sans catalyseur. On la fait cristalliser dans l'alcool; elle se présente en prismes fondant à 284°-285°. Elle est peu soluble dans les solvants organiques usuels, mais très soluble dans la pyridine; elle se colore en rouge foncé en solution alcaline et en rouge violacé dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 73,74; H, 5,69. Calculé pour $C^{24}H^{22}O^5$: C, 73,85; H, 5,64.

CHAPITRE IV

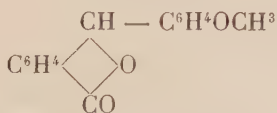
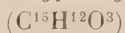
PRÉPARATION DES PRODUITS SERVANT AUX IDENTIFICATIONS

1. — *Phénylphtalide*



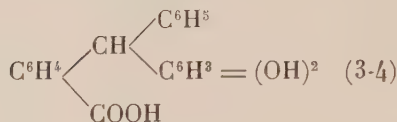
Je l'ai obtenu suivant les indications de Roterling (34) par réduction de l'acide *o*-benzoyl-benzoïque, c'est un produit qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 115°5. Le rendement est de 82 o/o.

2. — *p*-méthoxyphénylphtalide



On prépare ce corps par la méthode de Nourrisson qui consiste à réduire l'acide *p*-méthoxybenzoyl-*o*-benzoïque ; c'est un produit incolore qui cristallise en aiguilles formant des houppes et fondant à 117°5.

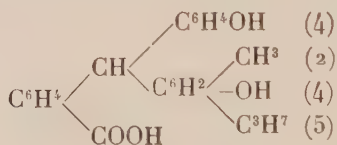
3. — *Benzènepyrocatéchinephtaline*
($C^{20}H^{16}O^4$)



La réduction de la benzènepyrocatéchinephtaléine par le zinc et une solution de soude caustique m'a fourni un produit gélatineux difficile à cristalliser. J'ai cependant pu le purifier par la méthode suivante : On en fait une solution saturée alcoolique puis on y ajoute du benzène, il précipite, même à chaud, un corps cristallisé fondant à 159° . Cette phtaline en solution alcaline s'oxyde très rapidement et donne une solution colorée en rouge; elle est très soluble dans tous les solvants organiques, excepté le benzène, le toluène et l'éther de pétrole. Le rendement obtenu est de 85 o/o.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 74,65; H, 5,07. Calculé pour $C^{20}H^{16}O^4$: C, 75,00; H, 5,00.

4. — *Phénolthymolphtaline*
($C^{24}H^{24}O^4$)

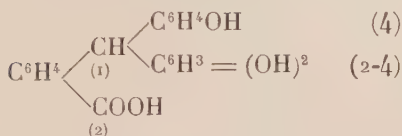


La phénolthymolphtaléine réduite par le zinc et une solution de potasse caustique m'a donné un produit qui, après cristallisation dans l'alcool à 80 o/o, se présente sous forme d'aiguilles formant des houppes qui fondent à 209° . Il ne donne aucune coloration avec l'acide sulfurique concentré ni avec la soude caustique en solution fraîchement préparée mais cette solution alcaline de phtaline se colore peu à peu par oxydation à l'air.

La phthaline est très soluble dans l'acétate d'éthyle et l'acétone, peu soluble dans le benzène et le toluène, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole. Les rendements sont quantitatifs.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 76,35; H, 6,48. Calculé pour $C^{20}H^{16}O^5$: C, 76,60; H, 6,38.

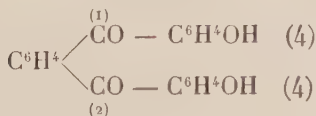
5. — *Phénolrésorcinephthaléine*



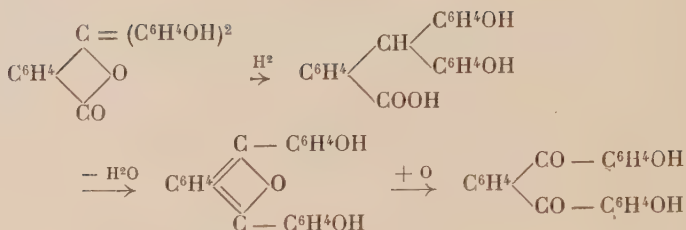
La réduction de la phénolrésorcinephthaléine par le zinc donne un produit incolore. Après l'avoir fait cristalliser dans l'alcool méthylique, on obtient une poudre qui fond à 288°-290°. Il s'oxyde lentement en solution alcaline. La phthaline est soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, très peu soluble dans le benzène et le toluène et insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole. Le rendement est de 96 o/o.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 71,31; H, 4,85. Calculé pour $C^{20}H^{16}O^5$: C, 71,43; H, 4,76.

6. — *Dihydroxydibenzoylbenzène*



J'ai préparé ce produit suivant les indications de Blicke (35); d'après cet auteur la réaction s'effectuerait en plusieurs phases selon le schéma :



La réduction de la phénolphthaléine par le zinc en solution alcaline fournit la phénolphthaline avec un rendement quantitatif. A 20 g. de cette dernière substance on ajoute 40 cm³ d'acide sulfurique concentré en agitant le tout pour avoir une solution homogène. On verse, après une heure, le liquide acide en filet dans 500 cm³ d'eau froide en continuant d'agiter; on obtient ainsi un produit vert, en poudre, qu'on essore tout de suite et lave à l'eau glacée. On presse le produit entre des papiers-filtres pour le sécher partiellement, puis on le dissout dans la plus petite quantité possible d'eau contenant 16 g. de soude caustique. Le mélange prend une teinte orangé rougeâtre, on y verse goutte à goutte une solution de permanganate de potassium très concentrée à l'aide d'une ampoule à brome, en agitant mécaniquement, jusqu'à ce que la solution présente une coloration verte; on arrête alors l'addition de la solution permanganique.

On chauffe ensuite légèrement le tout pour agglomérer le bioxyde de manganèse que l'on essore ensuite. On évapore le filtrat coloré jusqu'à le réduire à 50 cm³ et on le traite, en refroidissant, par 20 cm³ d'acide sulfurique à 50 o/o; il se forme un précipité visqueux brun sale. On le dessèche et on le cristallise dans de l'acide acétique glacial. Il se dépose ainsi un produit qui est ensuite purifié dans l'alcool méthylique dilué. On obtient finalement un produit presque incolore qui fond à 225°. L'acide sulfurique concentré colore le produit en rouge violet. Dans une solution de soude ou de potasse caustique, il se colore en jaune.

DEUXIÈME PARTIE

MESURES DU NOMBRE D'HYDROGÈNES MOBILES DES PHTALÉINES

Quand on traite un composé possédant un atome d'H suffisamment mobile par un dérivé organomagnésien, la réaction suivante est observée :



si $\text{R}' = \text{CH}_3$, il se dégage une molécule de méthane par atome d'H mobile. En sorte qu'il suffit de mesurer le volume gazeux dégagé pour en déduire le nombre des hydrogènes mobiles.

Le principe de l'analyse volumétrique des hydrogènes mobiles a été donné par Tschugaeff (36), puis Zéréwitinoff (37) en a modifié le mode opératoire.

La méthode consiste à effectuer la réaction dans un nitromètre de Lunge avec une quantité de substance qui soit capable de donner un dégagement de 20 à 40 cm³ ; on recueille le méthane sur le mercure. Son volume peut être calculé en tenant compte de la tension de vapeur du solvant, de la température et de la pression atmosphérique.

Pour obtenir des déterminations exactes, il est nécessaire d'avoir :

1° Un produit à analyser anhydre qui ne contienne pas de molécule de solvant de cristallisation susceptible de donner un dégagement gazeux avec le magnésien.

2° Un solvant tout à fait anhydre capable de dissoudre complètement à froid le produit à analyser.

3° Un organomagnésien mixte exempt d'halogénure d'alcoyle volatile.

On admet depuis longtemps que les phtaléines possèdent des groupes — OH phénoliques libres. Cependant, assez récemment, Bernardo Oddo (11) essaya de mettre en évidence, par la méthode de Zéréwitinoff, les hydroxyles phénoliques qu'on suppose contenus dans la molécule de la phénolphtaléine. Dans les conditions opératoires dans lesquelles il se plaça, il constata qu'il n'y a aucun dégagement gazeux. Il en conclut que la phénolphtaléine ne contient pas de — OH phénolique.

A la suite de ces recherches, l'auteur propose pour la phénolphtaléine les formules A ou B (voir p. 3).

Cette question présentait un grand intérêt, car si les résultats de Oddo étaient confirmés, toute la question de la structure des phtaléines était à nouveau posée.

A la suite des expériences de Oddo, on peut se demander si la phénolphtaléine possède une structure différente de celle des autres phtaléines et de ses homologues, et si la mesure du nombre d'hydrogènes mobiles a été faite dans des conditions satisfaisantes?

J'ai repris cette étude et je l'ai étendue à la mesure des hydrogènes mobiles de toutes les phtaléines et phtalides monohydroxylés dont j'ai mesuré l'absorption.

Si on utilise l'oxyde d'amyle comme solvant, on constate que les produits réagissent de façon très différente avec le magnésien, sans que l'on puisse tout d'abord s'expliquer cette différence de réactivité des diverses phtaléines. Le tableau suivant résume les mesures faites.

*Mesures d'hydrogènes mobiles faites
dans l'oxyde d'amyle.*

Substances	Nombre d'H trouvé	Nombre d'H calculé
1. <i>p</i> .Hydroxydiphénylphtalide.	1,035	1
2. Ether monométhylque de la phénolphtaléine. . .	1,075	1
3. Phénolphtaléine	0,146	2
4. Benzènepyrocatéchinephta- léine	0,217	2
5. Phénol-(méthyl-4-thymol)- phtalide	1,020	1
6. Phénolthymolphtaléine . .	0,225	2
7. Phénolrésorcinephtaléine .	0,350	3
8. (Méthyl 4-thymol)-résorcine phtaléine.	2,030	2
9. Thymolrésorcinephtaléine .	0,146	3

J'ai fait les observations suivantes :

1° Le dégagement de méthane n'a pas lieu à la température ordinaire, il se fait progressivement lorsque l'on chauffe.

2° Des corps possédant un groupe —OCH^3 donnent tous un dégagement de méthane correspondant aux nombres calculés par fonction phénol libre.

3° Une solution faite à 160° de benzènepyrocatéchinephtaléine dans l'oxyde d'amyle traitée immédiatement par le réactif magnésien m'a donné un dégagement très rapide et presque théorique.

4° Ceux qui présentent des anomalies vis-à-vis du réactif magnésien semblent très peu solubles dans l'oxyde d'amyle même par dissolution à chaud.

J'ai alors pensé que les anomalies observées dans le comportement des phtaléines vis-à-vis du magnésien devaient tenir au fait que la plupart de ces substances sont peu solubles dans l'oxyde d'amyle.

Afin de soumettre cette hypothèse au contrôle experimen-

tal j'ai cherché un solvant possédant un grand pouvoir dissolvant et qui ne donne aucun dégagement avec le magnésien. La pyridine convient parfaitement pour ces expériences. J'ai constaté que, dans ce solvant, le dégagement gazeux correspond bien à celui que l'on peut prévoir d'après la formule des phtaléines.

La pyridine commerciale a été purifiée suivant les indications de Zéréwitinoff (37) au moyen de potasse fondue et de baryte anhydre.

L'iodeure de méthylmagnésium en solution dans l'oxyde d'amyle a été également préparé suivant les indications de ce même auteur.

Les résultats que j'ai obtenus sont les suivants :

Mesures des hydrogènes mobiles dans la pyridine.

Substances	Nombre d'H trouvé	Nombre d'H calculé
Benzènepyrocatechinephtaléine .	2,26	2
Benzènehydroquinonephtaléine .	2,14	2
Phénolphtaléine	1,95	2
Phénolthymolphtaléine	2,17	2
(Méthyl-4-thymol)-pyrocatechi- nephtaléine	2,21	2
(Méthyl-4-thymol)-résorci- nephtaléine	2,19	2
Phénolrésorcinephtaléine . . .	3,24	3
Thymolpyrocatechinephtaléine .	3,37	3
Thymolrésorcinephtaléine . . .	3,32	3

Conclusions. — D'après les résultats que j'ai obtenus, la phénolphtaléine ainsi que toutes les autres phtaléines contiennent le nombre d'hydrogènes mobiles correspondant aux formules par lesquelles on les représente ordinairement.

Les formules proposées par Oddo sont donc à rejeter.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE SPECTROCHIMIQUE DES CORPS ÉTUDIÉS

On sait que les propriétés chimiques d'un groupement fonctionnel ne dépendent pas seulement de la nature des atomes qui le constituent et de leur mode d'enchaînement, mais aussi des atomes ou groupes d'atomes auxquels il se trouve lié.

Il en est de même pour un grand nombre de propriétés physiques, telles que l'absorption, le pouvoir rotatoire, la biréfringence, etc. On sait, en particulier, qu'il existe une relation étroite entre l'absorption spectrale des corps organiques et leur structure. En effet, les mesures d'absorption d'un composé organique ont permis dans un très grand nombre de cas, non seulement, de l'identifier et de contrôler son degré de pureté, d'établir sa structure, mais encore de prévoir certaines réactions et de déceler un équilibre chimique.

Au point de vue pratique elles permettent de prévoir l'intensité de la coloration des composés utilisables dans l'industrie de la teinture et de modifier *a priori* leurs nuances en changeant la position ou la nature des chromophores.

L'étude comparative des spectres d'absorption des composés appartenant à une famille chimique donnée permet souvent de fixer leur constitution.

C'est ainsi que l'étude spectrale des phtaléines symétriques a permis à Mme Ramart (38) de montrer avec certitude l'existence d'au moins trois structures différentes.

De même, grâce aux déterminations des spectres d'absorption, j'ai pu mettre en évidence les transformations des phta-

léines dissymétriques suivant le milieu et la structure des acides benzoylbenzoïques.

J'exposerai plus loin les mesures d'absorption effectuées sur les divers composés qui ont été décrits dans la première partie.

Les appareils utilisés pour les mesures d'absorption sont des spectrographes, de Zeiss, munis d'un prisme de Hufner.

Les rayons ultra-violet, fournis par une lampe à hydrogène, système Chalonge, ceux du visible, fournis par une lampe ponctuelle, traversent deux cuves superposées de même épaisseur et contenant, l'une le solvant, l'autre la solution. L'intensité de la lumière qui pénètre dans le solvant peut être réduite dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant.

Les rayons sortant des cuves d'absorption traversent le prisme de Hufner qui permet de photographier simultanément les deux spectres.

On évalue le coefficient d'absorption moléculaire en se basant sur la relation $I = I_0 10^{-\epsilon cd}$ dans laquelle :

I_0 = l'intensité lumineuse incidente ;

I = l'intensité de la lumière qui a traversé la solution ;

C = la concentration moléculaire ;

d = l'épaisseur du liquide traversé.

On tire de la formule précédente :

$$\epsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I} .$$

Lorsque, pour une raie déterminée, il y a égalité de noircissement entre la photographie du solvant et celle de la solution,

$$\frac{I_0}{I} = \frac{2\pi}{\alpha}$$

α étant l'angle d'ouverture du secteur tournant. D'où

$$\epsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{2\pi}{\alpha} .$$

Il suffit par conséquent de connaître la concentration moléculaire, l'épaisseur de la cuve et l'angle d'ouverture du secteur tournant, pour obtenir le coefficient d'absorption moléculaire.

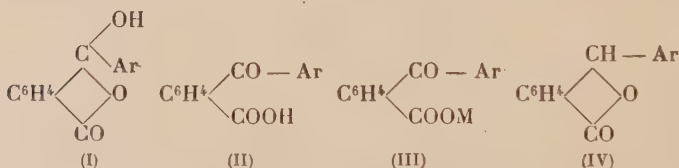
La lecture des plaques a été faite à l'aide d'un microscope comparatif ne permettant pas une approximation supérieure à une dizaine d'Å.

Les résultats des mesures sont représentés par des courbes tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption défini comme il vient d'être dit, et, en abscisses, les longueurs d'onde et les fréquences. Dans toutes les mesures faites les corps étudiés se trouvaient toujours en solution à la concentration $N/1\ 000$, $N/10\ 000$, $N/2\ 000$ et $N/20\ 000$.

CHAPITRE PREMIER

ABSORPTION DES ACIDES O-BENZOYLBENZOÏQUES

D'après J. Brédt, A. Haller et Guyot, H. Meyer et Orndorff, les acides benzoylbenzoïques posséderaient la forme oxylactonique (I) et non pas la forme cétonique (II) alors que les sels minéraux seraient des corps cétoniques (III) (voir introduction).



Un grand nombre de recherches ont été faites par H. Thorp (39), Meisenheimer (40), Hantzsch (41), en vue de démontrer la structure cétonique des acides *o*-benzoylbenzoïques, en cherchant leur comportement vis-à-vis des réactifs ordinaires des cétones. Toutefois aucune conclusion nette n'a pu être tirée de ces recherches, l'action de l'hydroxylamine sur ces acides conduit, en effet, non pas à des oximes mais à des produits de transposition et de déshydratation dont la constitution est encore très discutée.

D'ailleurs R. Meyer a pu faire réagir l'hydroxylamine sur les dérivés du diphénylphtalide, et il est donc possible que dans certaines conditions l'acide *o*-benzoylbenzoïque, même sous forme d'oxylactone, réagisse aussi sur l'hydroxylamine.

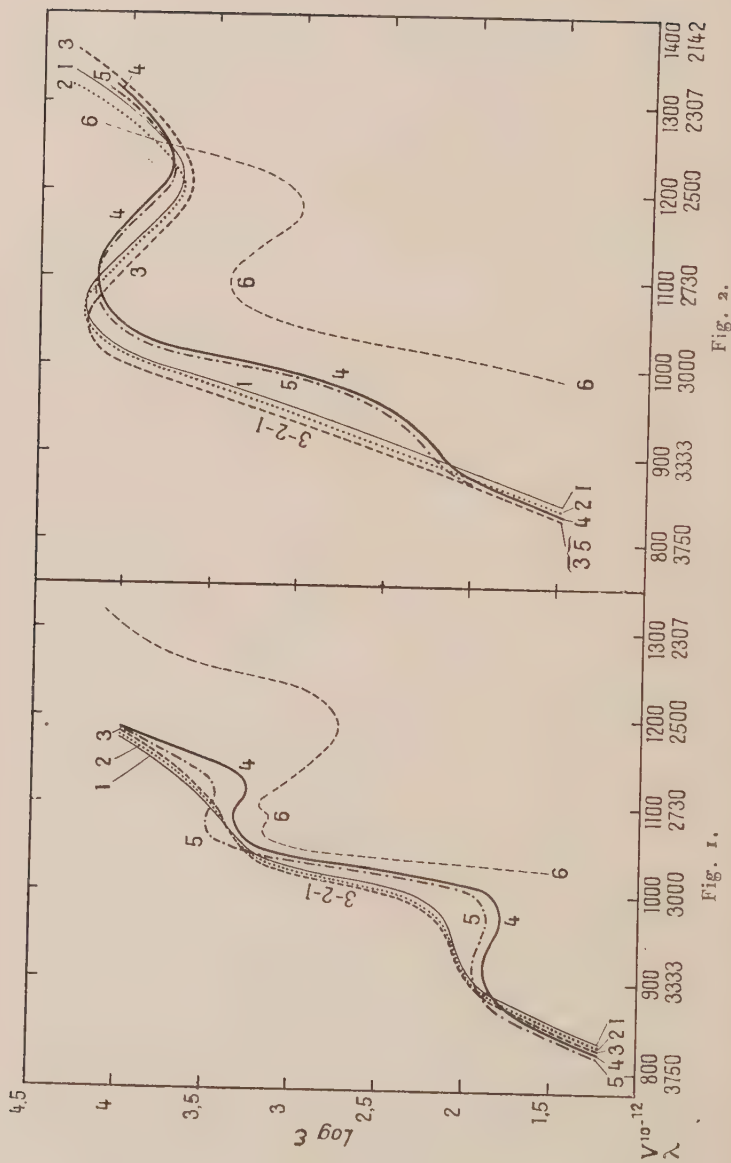
Ainsi jusqu'à présent, la structure de l'acide *o*-benzoylbenzoïque libre n'a pas pu encore être solidement établie.

L'observation faite par Mme Ramart (19), que l'introduction d'un — OH sur le carbone méthanique ne modifie pas de façon sensible l'absorption dans l'ultra-violet moyen (c'est ainsi que des carbures ont sensiblement les mêmes spectres que les carbinols correspondants), m'a permis d'établir que, en solution, les acides *o*-benzoylbenzoïques possèdent la structure cétonique.

Si, en effet, ces substances avaient la structure oxy lactonique (I) les spectres seraient voisins de ceux des phthalides (IV) correspondants. Or il n'en est rien, comme on peut le voir en comparant les courbes d'absorption du diphenylphthalide (fig. 1, courbe 6) et de l'acide *o*-benzoylbenzoïque (fig. 1, courbe 1), celles du *p*-méthoxydiphenylphthalide (fig. 2, courbe 6) et de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl) benzoïque, (fig. 2, courbe 1). C'est ainsi que l'identité des spectres de chacun des acides *o* benzoylbenzoïques étudiés avec ceux du sel de sodium et de l'éther-sel méthylique correspondant montrent que, en solution, c'est la forme cétonique qui est surtout présente. Si l'on compare par exemple les courbes d'absorption des solutions alcooliques (fig. 1) de l'acide *o*-benzoylbenzoïque (courbe 1) de son éther-sel méthylique (courbe 2), de son sel de sodium (courbe 3), on constate que ces courbes ont sensiblement la même allure, il en est de même (fig. 2) des courbes d'absorption de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque (courbe 1), de son éther-sel méthylique (courbe 2), de son sel de sodium (courbe 3) en solution alcoolique.

Ayant ainsi constaté que les solutions des acides ortho-benzoylbenzoïques et *p*-méthoxybenzoylbenzoïque contiennent surtout, sinon uniquement, la forme cétonique, il devenait aisé de déterminer non seulement les structures des dérivés de ces acides (éthers-sels) mais aussi celles de leurs produits de substitution sur les noyaux.

On sait en effet que le passage d'un acide à son éther-sel ou à son sel alcalin ne provoque qu'une légère différence



d'absorption. En sorte que, en comparant les spectres des acides *o*-benzoylbenzoïques avec ceux de leurs éthers et de leurs sels, on pouvait déterminer si ces trois séries de substances avaient les mêmes structures.

Pour tous les acides orthobenzoylbenzoïques méthoxylés étudiés j'ai observé que :

1° Les acides libres se trouvent en solution sous la forme cétonique ; si la forme lactonique est présente, elle ne peut être décelée.

2° Les éthers-sels et les sels alcalins ont sensiblement la même absorption que les acides libres (compte tenu de la nature du solvant).

Sur la figure 1, se trouve la courbe d'absorption, en solution éthérée, de l'acide *o*-benzoylbenzoïque (courbe 4) qui est identique à celle de son éther méthylrique (courbe 5). Il en est de même pour les courbes de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque (fig. 2) (courbe 4) et de son éther méthylrique (courbe 5).

Le comportement chimique de ces acides qui avait conduit certains savants à leur attribuer la forme oxylactonique s'explique si l'on admet que, dans une solution, ces acides peuvent exister en équilibre sous les deux formes cétonique et oxylactonique (cette dernière en petite quantité).

En résumé : D'après les mesures d'absorption, les acides orthobenzoylbenzoïques existent en solution surtout sous la forme cétonique. Si la forme oxylactonique est présente, ce ne peut être qu'en quantité relativement faible ; leurs éthers-sels et leurs sels alcalins possèdent cette même forme cétonique.

On sait que les spectres des corps $R - CO - Ar$ changent de façon appréciable suivant les solvants. Ce changement spectral est dû à l'influence du solvant.

Le même phénomène est observé pour les acides *o*-benzoylbenzoïques. C'est ainsi que les spectres se trouvent modifiés en solution alcoolique ; en comparant les courbes d'ab-

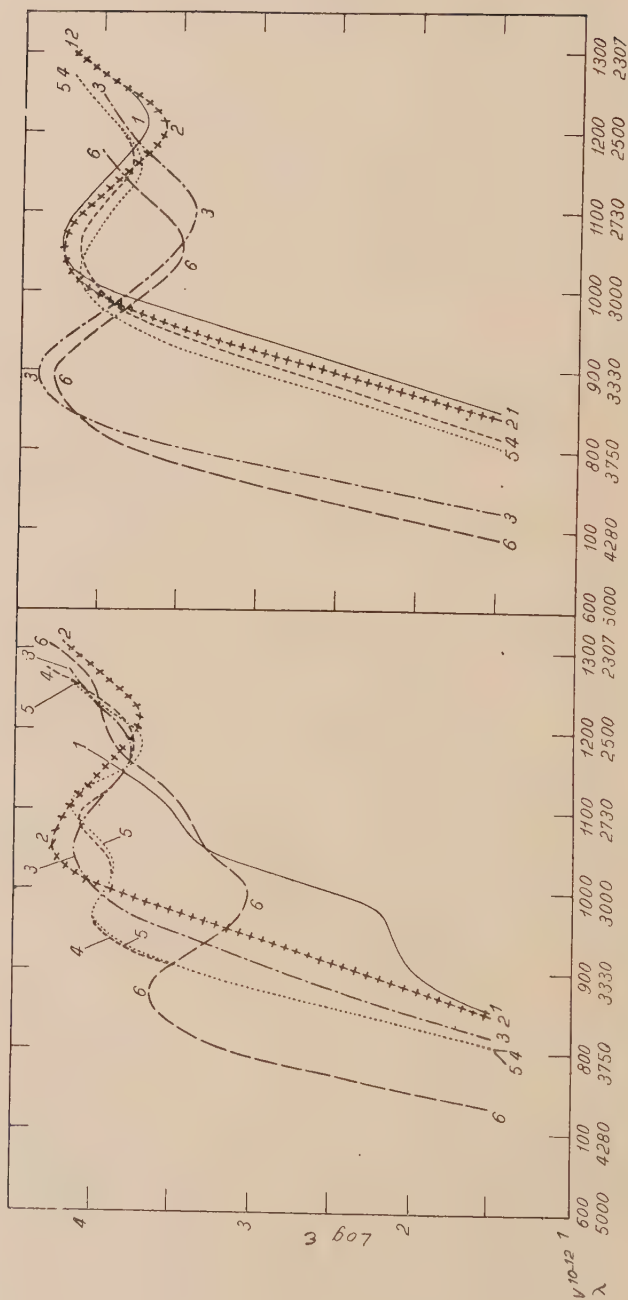


Fig. 3.

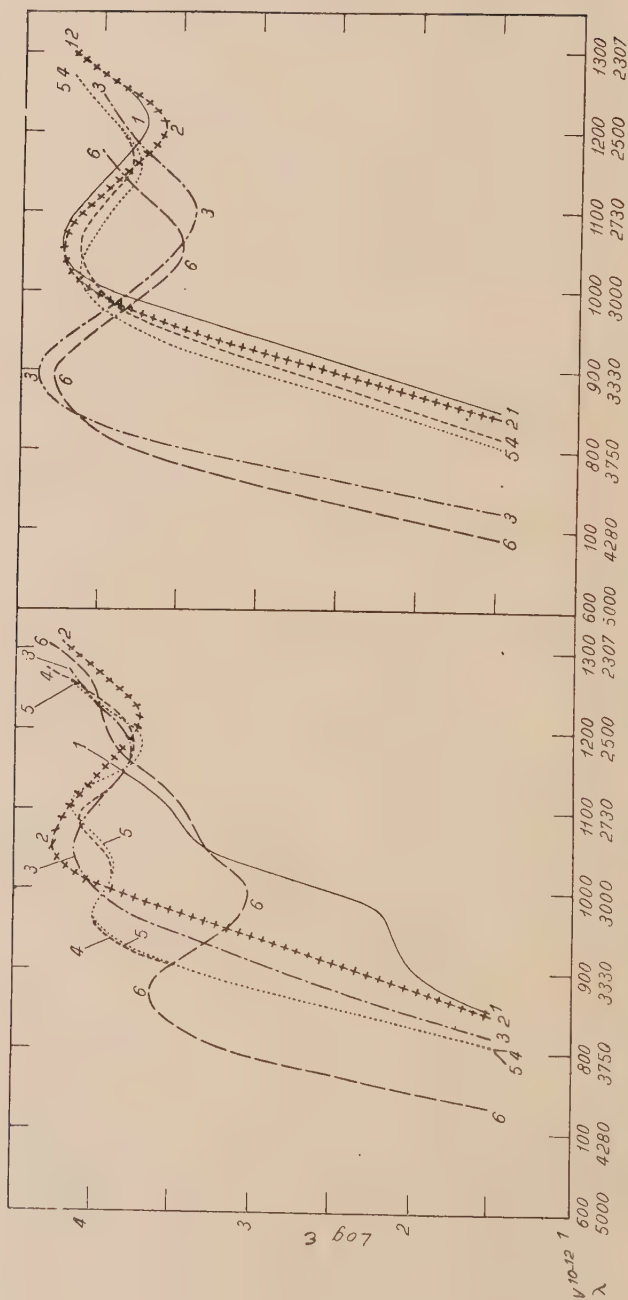
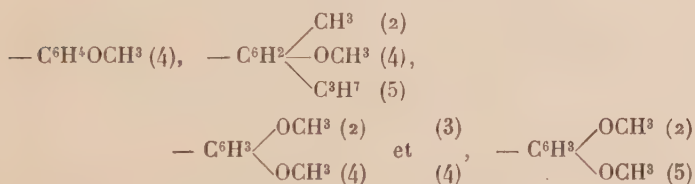


Fig. 4.

sorption 1 et 4 (sur les fig. 1 et 2) nous trouvons que ces courbes ont généralement une forme plus arrondie que celles des spectres obtenus en solutions éthérée.

Comme il était à prévoir, l'introduction dans l'acide ortho-benzoylbenzoïque de groupes $-\text{OCH}^3$ est accompagnés d'un effet bathochrome.

Comparez sur la figure 3 les courbes d'absorption de l'acide benzoylbenzoïque (courbe 1), de l'acide *o*-(méthoxy-4-benzoyl)-benzoïque (courbe 2), de l'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque (courbe 3), de l'acide *o*-(diméthoxy-3-4-benzoyl)-benzoïque (courbe 4), de l'acide *o*-(diméthoxy-2-4-benzoyl)-benzoïque (courbe 5), de l'acide *o*-(diméthoxy-2-5-benzoyl)-benzoïque (courbe 6). J'ai observé que l'effet bathochrome que confèrent les radicaux substituants à la molécule, s'accroît en passant du groupe phényle à :



Si les solutions alcalines des acides *o*-benzoylbenzoïques ne contenant que des fonctions éthers-oxydes ont sensiblement la même absorption que les solutions neutres, il n'en est plus tout à fait de même quand les acides contiennent des fonctions phénols. On observe alors que, quand on passe de la solution neutre à la solution alcaline, il se produit un déplacement de l'absorption vers le visible et une augmentation de l'intensité d'absorption sans que la forme des bandes change de façon très importante. Ceci est en accord avec ce que l'on sait de la différence d'absorption qui existent entre un phénol et son sel alcalin. Dans la figure 4 se trouvent tracées les courbes, en solution alcoolique, de l'acide *p*-méthoxy-benzoylbenzoïque (courbe 1), de l'acide *p* hydroxy-benzoylbenzoïque (courbe 2), de l'acide *p*-méthyl-thymoyl-

benzoïque (courbe 4), de l'acide thymoylbenzoïque (courbe 5) en solution alcaline, de l'acide *p*-hydroxy-benzoylbenzoïque (courbe 3), de l'acide *o*-thymoylbenzoïque (courbe 6). D'autre part j'ai observé qu'en solution alcoolique, les oxy-acides sont un peu plus absorbants que les acides méthoxylés, ce qui revient à dire que la méthylation des groupes phénoliques des oxy-acides *o*-benzoylbenzoïques provoque un effet faiblement hypsochrome sans que la forme du spectre change. [Même observation faite par Mme Grumez (38)].

Comparez par exemple les courbes d'absorption de l'acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque (courbe 2) et de l'acide *o*-thymoylbenzoïque (courbe 5) avec celles de l'acide *p*-méthoxy-benzoylbenzoïque (courbe 1) et de l'acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque (courbe 4).

CHAPITRE II

ABSORPTION DES PHTALIDES, DE LA PHÉNOLPHTALÉINE ET DE SON ISOMÈRE

D'après Mme Ramart (38), lorsque, comme c'est le cas dans les arylphtalides, les groupes aromatiques présents

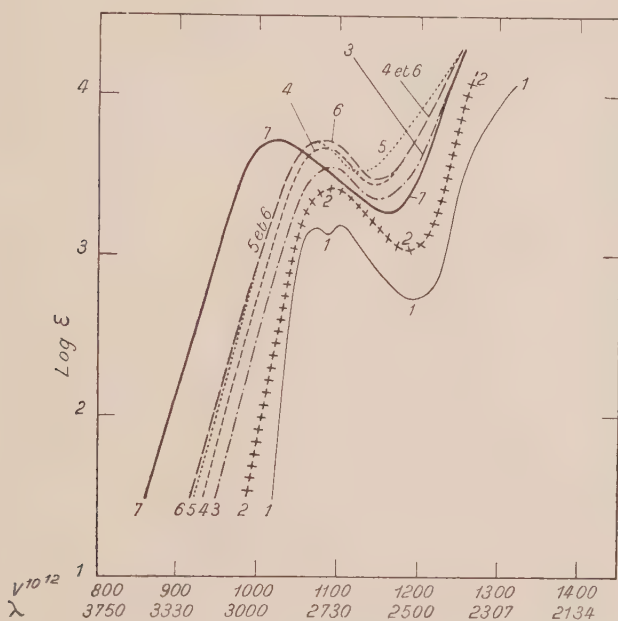


Fig. 5.

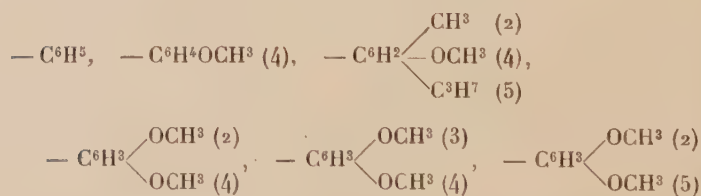
dans une molécule ne se trouvent pas liés directement, l'absorption de cette molécule, en ce qui regarde la position

des bandes les plus proches du visible, est voisine de celle d'un mélange, en quantités équimoléculaires, de phtalide et de molécules ArH , Ar'H .

C'est effectivement ce que j'ai observé, pour toutes les substances que j'ai étudiées (sauf pour le diphénylphtalide), l'absorption des corps ArH , Ar'H est située plus près du visible que celle du phtalide, la position des bandes de plus faibles fréquences des diarylphtalides est la même que celle d'un mélange de molécules $\text{ArH} + \text{Ar'H}$, en sorte que la position de la bande la plus proche du visible du diarylphtalide dépend de la position de la bande du radical aromatique qui possède la bande la plus proche du visible.

Les courbes tracées sur la figure 5 sont celles des solutions alcooliques du phénylphtalide (courbe 1) du (méthoxy-4-phényl)-phtalide (courbe 2), de l'éther diméthylque lactonique de la phénolphtaléine (courbe 3), de l'éther diméthylque lactonique de la phénolthymolphtaléine (courbe 4), de l'éther triméthylque lactonique de la phénolrésorcinephtaléine (courbe 5), de l'éther triméthylque lactonique de la phénolpyrocatechinephtaléine (courbe 6), de l'éther triméthylque lactonique de la phénolhydroquinonephtaléine (courbe 7).

J'ai observé que l'effet bathochrome provoqué par l'introduction d'un radical plus absorbant que le phénylphtalide s'accroît lorsque l'on introduit dans l'ordre suivant les groupes aromatiques.



D'après H. Meyer (2), si l'on traite la phénolphtaléine par un alcali elle se transpose en un corps dicétonique, la

forme colorée de la phtaléine serait le sel alcalin de la diparaoxydibenzoylbenzène.

J'ai pu établir de la façon suivante que cette hypothèse est nettement à écarter : j'ai préparé le diparaoxydibenzoylbenzène et son éther diméthylique et j'ai mesuré l'absorption de ces deux substances en solution neutre et celle du dioxy-dibenzoylbenzène en solution alcaline. J'ai constaté qu'il n'existe aucune analogie entre les spectres des dioxy-dibenzoylbenzène et diméthoxy-dibenzoylbenzène et ceux de la phénolphtaléine soit en solution neutre, soit en solution alcaline, comme on peut le voir en comparant les courbes d'absorption (dans la figure 6) en solution alcoolique, du diméthoxy-dibenzoylbenzène (courbe 1), du dioxy-dibenzoylbenzène (courbe 2), de la phénolphtaléine (courbe 5), en solution alcaline, du dioxy-dibenzoylbenzène (courbe 3), de la phénolphtaléine (courbe 4).

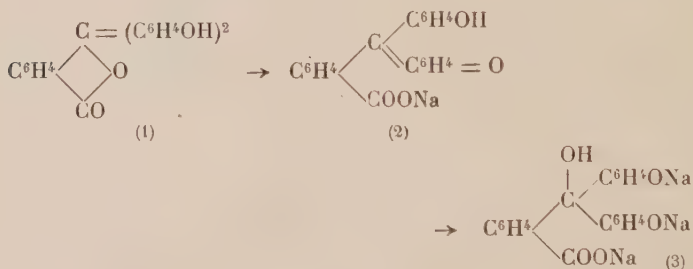
Ici encore, on peut observer que le passage d'un phénol à son sel est accompagné d'un déplacement de l'absorption vers le rouge et que le passage d'un phénol à son éther méthylique est accompagné d'un effet hypsochrome.

Dans les deux cas, la forme des bandes ne subit pas de modifications importantes.

CHAPITRE III

ABSORPTION DES PHTALÉINES DISSYMMÉTRIQUES

Depuis longtemps on a étudié la transformation de la phénolphtaléine en solution alcaline : De nombreuses recherches ont été effectuées soit par des méthodes physiques, soit par des méthodes chimiques et ont conduit généralement à la conclusion que la phénolphtaléine peut prendre trois formes : lactonique (1) en solution neutre, quinonique colorée (monosel, 2) en solution alcaline étendue, carbinolique incolore (sel trialcalin, 3) en solution alcaline concentrée.



Aucune méthode chimique ne nous permet de suivre toutes ces transformations et de confirmer les structures attribuées aux différentes formes que prennent les phtaléines suivant le milieu dans lequel elles se trouvent.

Cependant l'analyse spectrale nous a rendu de grands services, elle nous permet, non seulement de suivre les modifications correspondantes à ces trois formes qui ont été indiquées, mais encore, de prévoir les réactions possibles qui se poursuivent, car dans certains cas les phtaléines peuvent

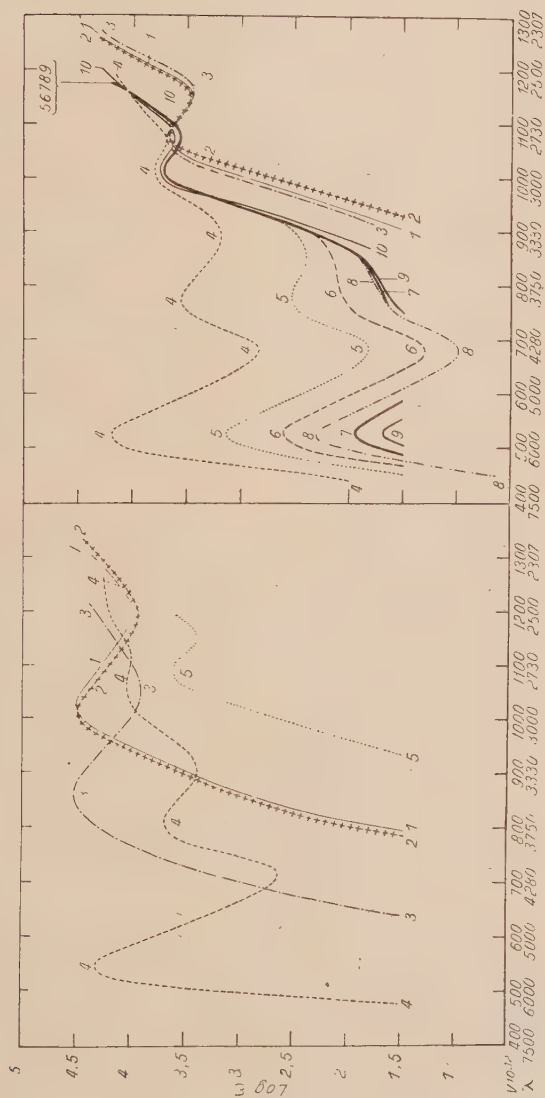


Fig. 6.

Fig. 7.

subir une décomposition en solution alcaline très concentrée, même à froid; le produit initial n'est pas régénéré même si on acidifie la solution.

J'exposerai plus loin les mesures spectrales faites sur des phthaléines dissymétriques en solution alcoolique où elles existent sous la forme lactonique, en solution légèrement alcaline où elles sont sous la forme quinonique colorée, enfin en solution dans la soude caustique concentrée, milieu dans lequel elles prennent en général la forme carbinolique, ainsi que l'étude des autres transformations possibles.

Il est à remarquer que toutes les mesures sont faites à la température ordinaire.

Je décrirai d'abord les résultats obtenus avec la phénolthymolphthaléine et la phénolrésorcinephthaléine, car ces deux corps fournissent des exemples typiques pour les études spectrales des autres corps.

Phénolthymolphthaléine.

Le remplacement d'un hydrogène phénolique par un $-\text{CH}_3$ produit toujours un effet hypsochrome très faible, sans que la forme du spectre change; en effet, dans la figure 7, en solution alcoolique la phénolthymolphthaléine (courbe 1) a sensiblement le même spectre que son éther diméthylque lactonique (courbe 2).

En nous servant de cette propriété optique, nous pouvons très bien identifier les phthaléines par leurs éthers et inversement.

J'ai observé que le spectre de la phénolthymolphthaléine (courbe 1) est sensiblement le même que celui de la phénolthymolphthaline (courbe 3). Ce qui nous prouve que la cyclisation de certains corps ne modifie pas le spectre d'absorption lorsque la molécule possède les mêmes chromophores avant et après la cyclisation.

Comme pour la phénolphthaléine, j'ai trouvé également

d'après les mesures spectrales trois structures pour la phénolthymolphtaléine.

La figure 7 représente les courbes de la phénolthymolphtaléine en solution alcoolique (courbe 1) (lactonique), en solution dans la soude caustique N/10 (forme quinonique) (courbe 4), en solution dans NaOH à 5 o/o (courbe 5), à 10 o/o (courbe 6), à 20 o/o (courbe 7).

J'ai observé que la proportion de la forme quinonique diminue à mesure que la concentration en NaOH augmente et qu'il se forme en même temps un autre corps. Etant donné que le remplacement, sur un carbone méthanique, d'un H par un — OH ne modifie pas d'une façon sensible le spectre, si le corps formé est un composé carbinolique il doit posséder le même spectre que la phénolthymolphtaléine dans les mêmes conditions (courbe 10). C'est bien ce que j'ai constaté, la partie dans l'ultra-violet moyen des spectres 5, 6 et 7 est tout à fait semblable à celle du spectre de la phénolthymolphtaléine (courbe 10). Ce qui prouve l'existence de la forme carbinolique et montre que la phénolthymolphtaléine, en solution alcaline, présente deux formes : quinonique et carbinolique, qui sont en équilibre.

J'ai observé d'ailleurs que les mesures faites avec des concentrations différentes de phtaléines, donnent des spectres différents. C'est ainsi que le spectre de la phénolthymolphtaléine N/100 en solution dans NaOH à 20 o/o (courbe 8) n'est pas le même que celui de la phtaléine N/1 000 (courbe 7) dans les mêmes conditions.

J'ai observé que la vitesse avec laquelle s'effectue la transformation de la forme quinonique en forme carbinolique est parfois lente. Comparons les spectres d'absorption de la phénolthymolphtaléine N/1 000 en solution dans NaOH à 20 o/o (courbe 7) et après un repos de 24 heures (courbe 9).

Une étude comparative des solutions de phénolphtaléine et de phénolthymolphtaléine dans NaOH à 20 o/o m'a permis

d'établir que l'introduction d'un groupe $-\text{CH}^3$ en position 2 et d'un groupe $-\text{CH} = (\text{CH}^3)^2$ en position 5 stabilise la forme quinonique colorée, car la phénolphtaléine est complètement décolorée dans ces conditions, tandis que la phénolthymolphtaléine reste un peu colorée.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux qui ont été obtenus par Mme Ramart qui a étudié l'absorption de certaines phtaléines symétriques (expériences inédites).

Phénolrésorcinephtaléine.

Le spectre d'absorption de la phénolrésorcinephtaléine, incolore en solution alcoolique (fig. 8, courbe 1), est sensiblement le même que celui de son éther triméthylque lactonique dans les mêmes conditions (courbe 2), ce qui confirme la structure de la phénolrésorcinephtaléine.

Dans le carbonate de sodium à 10 o/o le spectre de la phtaléine est celui de la forme quinonique colorée, et il est exactement le même que celui qu'on obtient avec une solution dans la soude caustique N/10 (courbe 3).

La transformation de la forme quinonique en forme carbinolique est beaucoup moins accentuée que dans le cas de la phénolthymolphtaléine comme l'indique la courbe d'absorption de la phénolrésorcinephtaléine en solution fraîchement préparée dans la soude caustique à 20 o/o (courbe 4) qui reste sensiblement la même que celle obtenue avec la solution carbonatée (courbe 3).

Le spectre d'absorption de la même solution de soude à 20 o/o change avec le temps (courbe 5 obtenue après 24 heures) : on voit que la quantité de la forme quinonique diminue et qu'en même temps il apparaît une bande dans la région 3 750-3 000 Å.

Cette transformation n'est pas due à la formation d'un corps carbinolique, car il n'y a aucune ressemblance avec la courbe d'absorption de la phénolrésorcinephtaléine en solution alcaline (courbe 6).

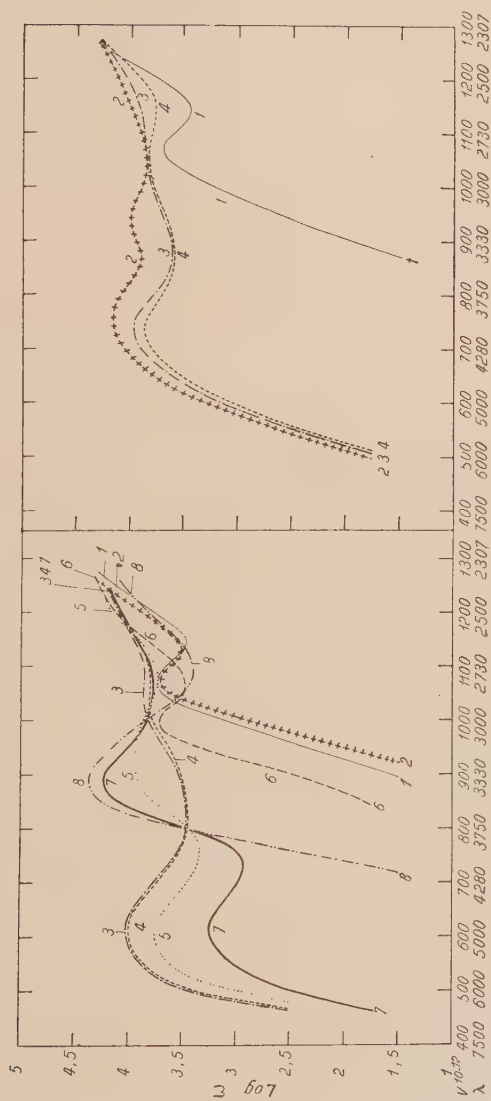


Fig. 8.

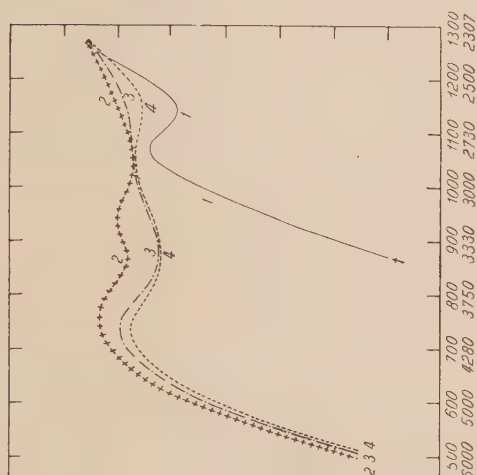


Fig. 9.

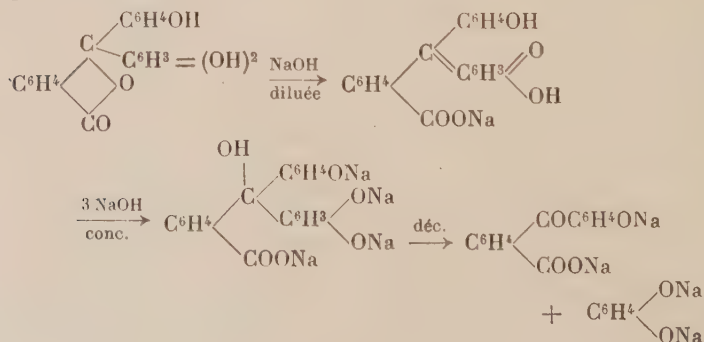
Il s'ensuit que la substance formée par la transposition de la forme quinonique sous l'influence des alcalis n'est pas un dérivé carbinolique mais un produit de transformation.

Après avoir laissé la même solution pendant une semaine (courbe 7), j'ai observé que la bande appartenant à la forme quinonique continuait à diminuer d'intensité alors que celle qui est attribuable au produit de transformation augmentait.

J'ai alors pensé à comparer ce spectre avec celui de l'acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque (courbe 8) : j'ai trouvé que la position du maximum est la même sur les deux courbes, ce qui montre que la forme quinonique est transformée, d'une part, en acide *o*-(hydroxy-4-benzoyl)-benzoïque et, d'autre part, en résorcine; en effet, j'ai pu isoler ces deux derniers produits par l'action de NaOH concentrée à l'ébullition sur la phénolrésorcinephtaléine.

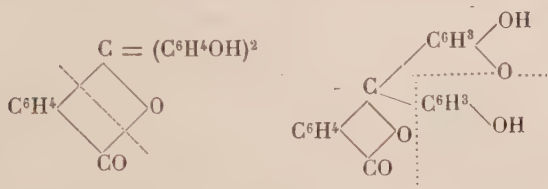
Quoique nous n'ayons pas observé l'existence de la forme carbinolique de cette phtaléine, en nous basant sur le phénomène de régénération de la coloration par chauffage d'une solution décolorée de phénolphtaléine (carbinolique), nous pouvons admettre que la phénolrésorcinephtaléine a aussi la forme carbinolique en solution alcaline, car, par chauffage d'une solution partiellement décolorée de cette phtaléine, la coloration s'accroît, ce qui indique un déplacement d'équilibre en faveur de la forme quinonique.

L'explication de toutes les transformations est résumé par le schéma suivant :

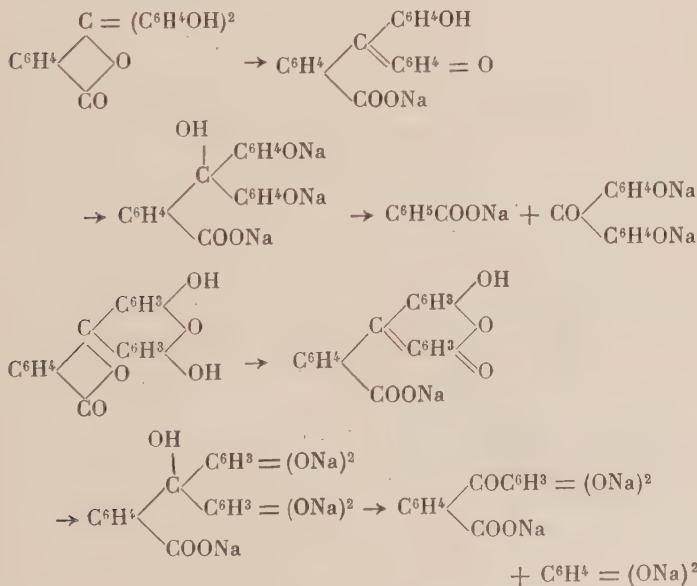


Le dérivé carbinolique formé, étant très fragile en présence de soude caustique concentrée, se transforme assez rapidement, par une scission de la molécule, en acide cétonique et en résorcine.

R. Meyer (43) expliquait les réactions qui se passent dans la fusion alcaline de la phénolphtaléine et de la fluorescéine de la façon suivante (avec fixation d'eau) :



bien qu'il admette par ailleurs que ces substances n'existent pas sous forme lactonique en solution alcaline. Je propose donc aussi pour la réaction de la fusion alcaline de la phénolphtaléine et de la fluorescéine le schéma suivant :



**Spectres d'absorption
de la (méthyl-4-thymol)-résorcinephthaléine
et de la thymolrésorcinephthaléine.**

Je n'ai pu mettre en évidence la présence de la forme carbinolique dans la solution alcaline de ces deux phthaléines par des mesures d'absorption, mais il est possible que cette forme qui est transparente existe à côté de la forme quinonique.

Sur la figure 9 on trouve les spectres d'absorption de la (méthyl-4-thymol)-résorcinephthaléine, en solution alcoolique (forme lactonique, courbe 1), en solution dans NaOH N/10 (forme quinonique, courbe 2), en solution dans NaOH à 20 o/o après 24 heures (courbe 3), la même solution après une semaine (courbe 4).

Il en est de même pour la thymolrésorcinephthaléine. La comparaison des spectres d'absorption (fig. 10) en solution alcoolique forme lactonique (courbe 1) et de son éther-oxyde triméthylque lactonique (courbe 2) permet une identification des produits obtenus.

Le spectre de la thymolrésorcinephthaléine en solution dans NaOH N/10 est représenté par la courbe 3. La courbe 4 correspond à la solution dans NaOH à 20 o/o après 24 heures ; la même solution après une semaine donne le spectre représenté par la courbe 5.

J'ai observé que ces deux phthaléines sous formes quinoniques sont beaucoup plus stables, vis-à-vis des alcalis, que la phénolthymolphtaléine, ce qui indique que l'introduction d'un groupe —OH en ortho stabilise beaucoup la forme quinonique colorée. J'ai observé encore que l'effet de cette stabilisation provoquée par —OCH_3 est moins accentué que celui provoqué par —OH .

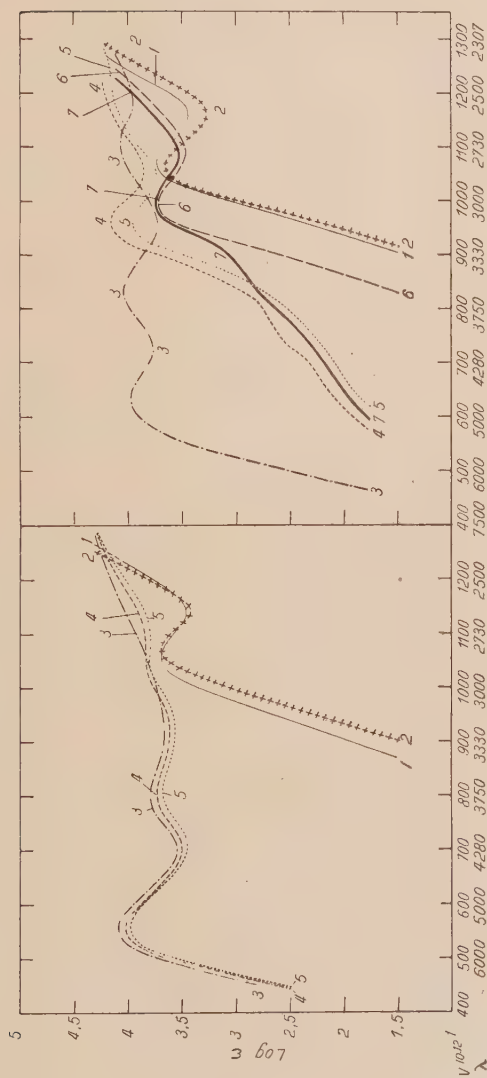


Fig. 10.

Fig. 11.

Benzènepyrocatéchinephtaléine.

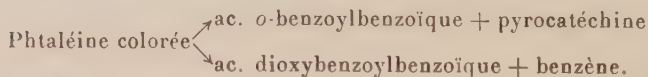
Cette phtaléine est beaucoup moins stable vis-à-vis des alcalis que les autres phtaléines déjà décrites. La couleur de sa solution alcaline change avec le temps et finalement devient légèrement jaune. La solution alcaline de la benzènepyrocatéchinephtaléine qui a servi comme terme d'identification est aussi très oxydable; on peut diminuer la vitesse d'oxydation de façon importante en ajoutant à la solution 10/100 d'hydrate d'hydrazine.

Dans la figure 11 se trouvent les courbes d'absorption des solutions alcooliques de la benzènepyrocatéchinephtaléine (courbe 1), de la benzènepyrocatéchinephtaline (courbe 2). On voit ici encore que les spectres ne sont pas modifiés sensiblement si les groupes chromophores, ou leur couplage, ne changent pas avant et après la cyclisation.

La courbe d'absorption de la benzènepyrocatéchinephtaléine en solution alcaline (NaOH N/20, courbe 3) indique la forme quinonique, celles obtenues dans NaOH à 100/100 après 24 heures (courbe 4), après 4 jours (courbe 5) montrent que la forme quinonique a subi une transformation qui est due à l'augmentation du pH et de la durée du contact avec l'alcali.

L'identification des spectres faite en comparant les courbes 4 et 5 avec celle de la phtaline en solution alcaline en présence de 10/100 d'hydrate d'hydrazine (courbe 6) nous montre que la forme quinonique est transformée en un corps qui n'est pas le dérivé carbinolique correspondant.

Cependant il est possible que cette phtaléine se scinde de façon analogue à celle que nous avons observée pour la phénolrésorcinephtaléine. Deux réactions sont proposées :



Comme la position des courbes 4 et 5 n'est pas la même

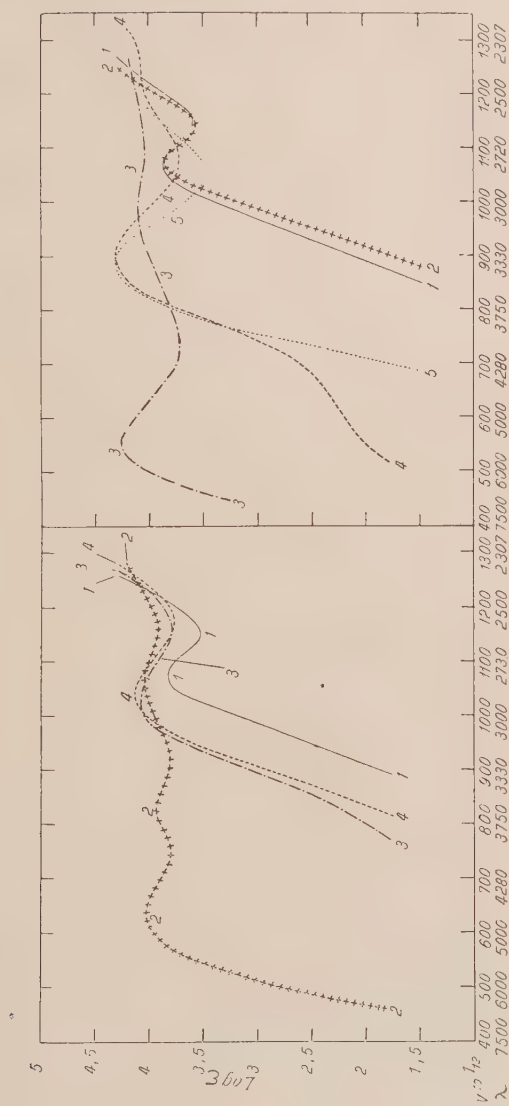


Fig. 12.

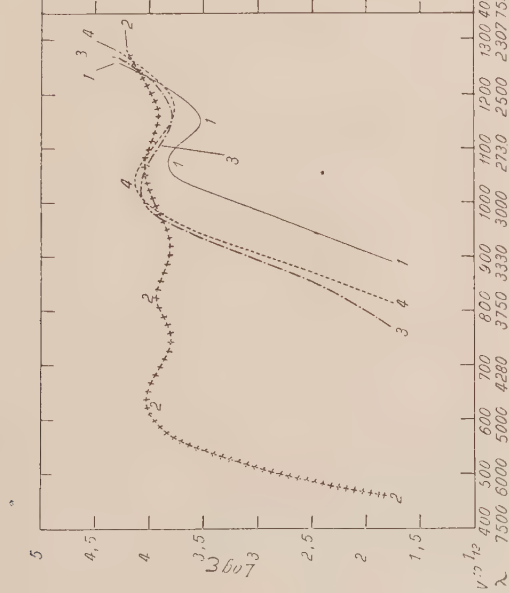


Fig. 13.

que pour l'acide *o*-benzoylbenzoïque et l'acide dioxybenzoylbenzoïque en milieu alcalin, il est probable que la benzène-pyrocatéchinephtaléine a subi une oxydation semblable à celle que subit la pyrocatéchine en solution alcaline.

C'est ainsi que la courbe d'absorption obtenue, en solution dans NaOH à 10 o/o contenant 1 o/o d'hydrate d'hydrazine (courbe 7 de cette phtaléine), n'a plus la même allure que les courbes 4 et 5.

Comparons la courbe 7 avec la courbe 6, nous trouvons que la partie ultra-violette de ces deux spectres est identique. Cela montre que, en évitant l'oxydation, cette phtaléine se transforme aussi, comme la phénolphtaléine, en un corps carbinolique, et ce dernier est en équilibre avec la forme quinonique.

(Méthyl-4-thymol)-pyrocatéchinephtaléine et thymolpyrocatéchinephtaléine.

La figure 12 contient les courbes d'absorption de la (méthyl-4-thymol)-pyrocatéchinephtaléine, en solution alcoolique (courbe 1) (forme lactonique), en solution dans NaOH N/10 (courbe 2) (forme quinonique), en solution dans NaOH à 15 o/o contenant 1 o/o d'hydrate d'hydrazine, après une semaine (courbe 3).

Etant donné, d'une part, que cette dernière solution décolorée ne m'a permis d'obtenir ni la phtaléine régénérée si on acidule la solution, ni la reproduction de la coloration, en rendant la solution alcaline, et que, d'autre part, la courbe 3 est très voisine de la courbe d'absorption de l'acide *o*-(méthyl-4-thymol)-benzoïque en solution alcaline (courbe 4), on peut en conclure que la forme quinonique de la phtaléine se scinde en présence d'alcali en acide cétonique et en pyrocatéchine comme dans le cas de la phénolrésorcinephtaléine.

La figure 13 représente les spectres, en solution alcoolique,

de la thymolpyrocatechinephthaléine (forme lactonique) (courbe 1), de son éther triméthylque (courbe 2), cette même phthaléine en solution dans la soude caustique N/10 (forme quinonique) (courbe 3), en solution dans NaOH à 20 o/o, après une semaine (courbe 4).

L'analogie de la courbe 4 avec la courbe d'absorption de l'acide *o*-thymolbenzoïque (courbe 5) conduit à penser que, ici encore, la thymolpyrocatechinephthaléine se scinde, en milieu alcalin, en pyrocatechine et acide *o*-thymolbenzoïque.

Benzènehydroquinonephthaléine et phénolhydroquinonephthaléine

Ces deux phthaléines possèdent les mêmes propriétés en solution alcaline, elles s'oxydent, même en présence d'un

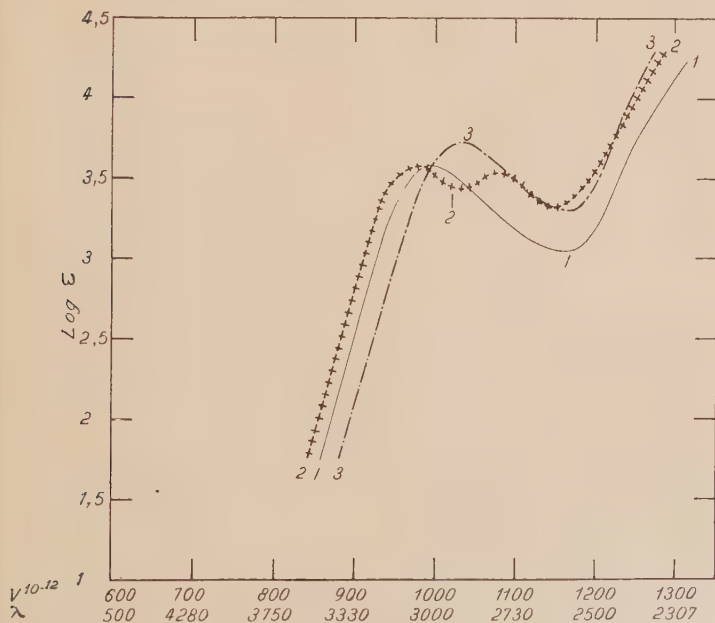


Fig. 14.

antioxygène, plus rapidement encore que les phtaléines de la série de la pyrocatéchine.

La coloration des solutions alcalines, fraîchement préparées, de benzènehydroquinonephtaléine, est faiblement verte, celle de la phénolhydroquinonephtaléine est vert foncé; ces colorations tournent ensuite du vert au brun ou rouge et finalement au jaune.

En raison de leur instabilité en solution alcaline, je n'ai pas pu faire de mesures d'absorption sur la forme quinonique.

Dans la figure 14, les spectres obtenus en solution alcoolique sont représentés par la courbe 1 (benzènehydroquinonephtaléine), la courbe 2 (phénolhydroquinonephtaléine), la courbe 3 (éther triméthylque lactonique de la phénolhydroquinonephtaléine).

Sur la structure des formes colorées des phtaléines.

En ce qui concerne l'étude de la structure des formes colorées des phtaléines, deux questions intéressantes se posaient :

1° Quel est le noyau aromatique qui prend la forme quinonique ?

2° Quelle est la structure de ce noyau quinonique quand il peut se faire une forme ortho- ou une forme para-quinonique ?

Malheureusement, la facilité avec laquelle ces substances s'isomérisent, ou même se scindent, ne m'a pas permis de préciser la structure du groupe quinonique.

Toutefois, j'ai pu faire quelques remarques intéressantes en ce qui regarde la détermination du groupe aromatique qui prend la forme quinonique.

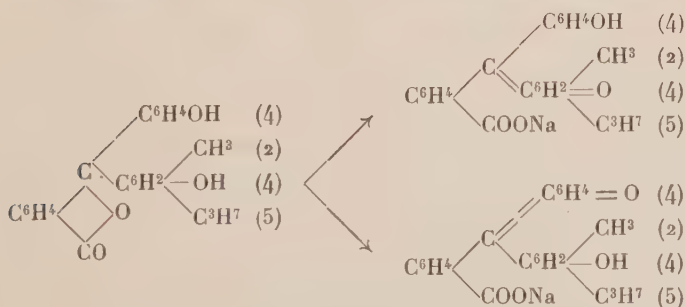
Les mesures spectrales, récemment effectuées par Mme Ramart sur les phtaléines et sulfonephtaléines symétriques, montrent que les phtaléines, en dehors des formes

lactonique et carbinolique incolores, peuvent prendre deux formes colorées quinoniques qui ont été désignées respectivement par (A) et (B). La forme (A) a un spectre tout à fait analogue à celui de la fuchsone et la forme (B) possède l'absorption de la phénolphtaléine en solution alcaline.

Le passage d'un noyau phénol à un noyau thymol dans une phtaléine provoque une augmentation de l'intensité d'absorption et un déplacement des bandes vers le visible. C'est ainsi que, en solution alcaline, l'intensité d'absorption de la phénolphtaléine (fig. 15, courbe 1) (*) est moins élevée que celle de la thymolphtaléine (courbe 3), et cette dernière substance absorbe plus près du visible.

Il faut conclure de même que la phénolthymolphtaléine, dans les mêmes conditions, occupe une position intermédiaire entre les deux autres et doit avoir une intensité d'absorption plus élevée que la phénolphtaléine. Mais il n'en est pas ainsi dans le 2^e cas, sur les courbes d'absorption où j'ai observé que l'intensité d'absorption de la phénolthymolphtaléine (courbe 2) est moins élevée que celle de la phénolphtaléine (courbe 1).

Ceci conduit à penser que la phénolthymolphtaléine, en solution alcaline, est un mélange de deux isomères colorés dont l'un au moins a la forme (B) indiquée par Mme Ramart.



(*) Les spectres de la phénolphtaléine et de la thymolphtaléine ont été empruntés à M^{me} RAMART-LUCAS et à ses collaborateurs.

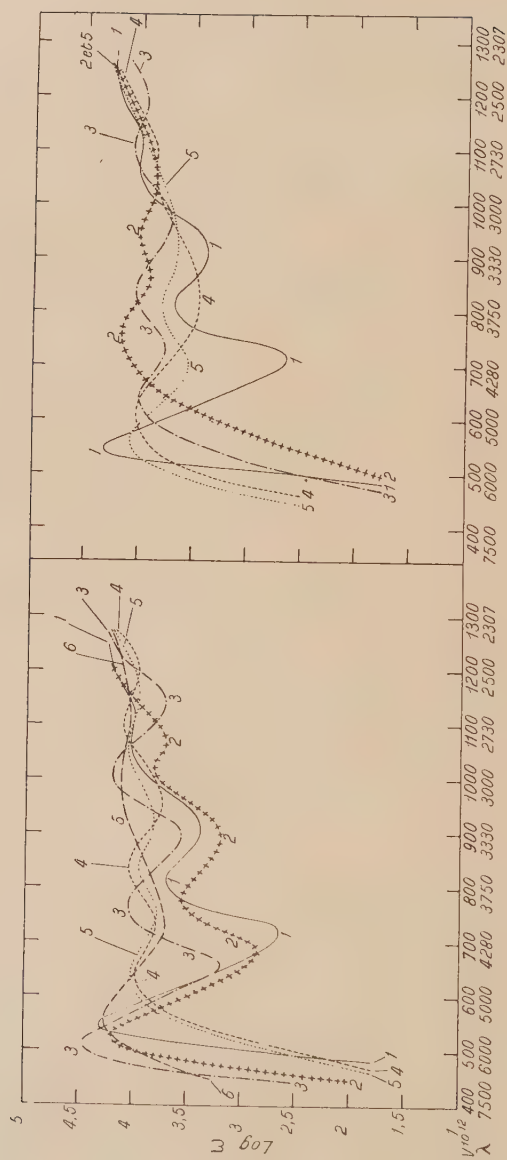


Fig. 15.

Fig. 16.

Sur la même figure 15 se trouvent les courbes d'absorption, en solution alcaline, de la benzène-pyrocatéchine-phtaléine (courbe 4), de la (méthyl-4-thymol)-pyrocatéchine-phtaléine (courbe 5), de la thymol-pyrocatéchine-phtaléine (courbe 6). Les courbes 4 et 5 sont tout à fait semblables, ce qui correspond au fait que le groupe quinonique chez les deux premières phtaléines ne peut exister que sur le noyau pyrocatéchine.

Par contre, la thymol-pyrocatéchine-phtaléine peut avoir le groupe quinonique soit dans le noyau thymol, soit dans le noyau pyrocatéchine. Dans le premier cas, le spectre de la forme quinonique colorée doit ressembler à celui de la thymol-phtaléine colorée ; dans le deuxième cas, le spectre obtenu devrait être pareil à celui de la benzène-pyrocatéchine-phtaléine colorée. Comme le spectre de la thymol-pyrocatéchine-phtaléine ne ressemble à aucune des deux, j'ai constaté ainsi que cette phtaléine, en solution alcaline, peut donner deux corps isomères colorés. Cependant une autre hypothèse peut être faite, c'est que cette phtaléine peut aussi se trouver sous la forme (A) ou un mélange de (A) et (B) comme il a été indiqué par Mme Ramart.

Examinons sur la figure 16 les spectres d'absorption en solution légèrement alcaline de la phénol-phtaléine (courbe 1), de la (méthyl-4-thymol)-résorcine-phtaléine (courbe 2), de la benzène-pyrocatéchine-phtaléine (courbe 3).

Comme nous venons de démontrer que la substitution d'un noyau benzénique par un groupement (méthyl-4-thymol) ne provoque qu'un léger déplacement vers le visible, il n'y a pas de contradiction à supposer que le spectre de la benzène-résorcine-phtaléine a la même forme que celui de la (méthyl-4-thymol)-résorcine-phtaléine, le premier corps étant un peu moins absorbant que le dernier.

Etant donné que la phénol-phtaléine, la (méthyl-4-thymol)-résorcine-phtaléine et la benzène-pyrocatéchine-phtaléine ont toutes deux — OH phénoliques et que, en solution alcaline,

leurs spectres d'absorption sont extrêmement différents l'un de l'autre, on constate ainsi que cette anomalie est due à une influence de la fonction phénolique sur le groupe quinonique; cette influence doit être pareille à celle qui existe chez les quinhydrones, et la position des — OH, l'un par rapport à l'autre, n'est pas indifférente, car il semble que la couleur d'un corps soit plus accentuée lorsqu'il a 2 — OH plus rapprochés avant la transposition quinonique.

C'est ainsi que la (méthoxy-4-thymol)-résorcinephthaléine colorée, ayant un groupe — OH en méta vis-à-vis du groupe $C=O$ formé, est moins colorée que la benzène-pyrocatechine-phthaléine qui a un groupe — OH en ortho vis-à-vis du groupe $C=O$ formé.

S'il s'exerce une influence entre les fonctions phénol et quinone, les radicaux aromatiques dans la phénolphthaléine peuvent plus aisément modifier leurs positions respectives que dans la fluorescéine (où ils se trouvent immobilisés par l'oxygène qui les unit) en sorte qu'ils peuvent se rapprocher (ou s'éloigner) modifiant ainsi les angles valentiels, ce qui entraîne un changement d'absorption. Comparons les courbes d'absorption, en solution faiblement alcaline, de la (méthyl-4-thymol)-résorcinephthaléine (courbe 2) de la phénol-résorcinephthaléine (courbe 4) de la thymol-résorcinephthaléine (courbe 5).

Les spectres de ces substances sont différents l'un de l'autre. L'explication de cette anomalie est attribuée à la formation d'isomères, soit du genre phénolthymolphthaléine, soit des formes (A) et (B) indiquées par Mme Ramart.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus au cours des recherches qui viennent d'être exposées peuvent être ainsi résumés.

La réaction de Friedel et Crafts telle qu'elle était utilisée jusqu'ici pour préparer des acides aroylbenzoïques méthoxylés ne permettait d'obtenir ces substances qu'à l'état très impur (il se produisait une déméthylation partielle) et avec de mauvais rendements.

En modifiant les conditions expérimentales (température, solvant...), je suis arrivé à obtenir ces substances à l'état pur et avec des rendements qui varient de 60 à 92 o/o.

De même, j'ai pu établir une méthode simple permettant de préparer des dérivés de diphénylphtalides et des phtaléines dissymétriques à l'état pur et avec d'excellents rendements. Grâce à cette méthode, j'ai pu faire la synthèse de toute une série de corps nouveaux dont la préparation n'avait pas été réalisée pour la raison qu'il eût été difficile de les obtenir par d'autres procédés.

Les recherches concernant l'étude chimique et spectrale des solutions des acides ortho-benzoylbenzoïques, des phtalides et des phtaléines dissymétriques m'ont permis de préciser des structures jusqu'ici encore très discutées et de déterminer l'absorption de séries de substances qui n'avaient pas encore été étudiées de ce point de vue.

C'est ainsi que j'ai pu établir en particulier :

1° que les acides *o*.benzoylbenzoïques ainsi que les acides *o*.aroylbenzoïques possèdent en solution surtout la structure cétonique et non pas la forme oxylactonique proposée par J. Bredt, A. Haller, H. Meyer et Orndorff ;

2° que la phénolphtaléine en solution alcaline n'est pas sous la forme dicétonique comme le supposait H. Meyer, mais qu'elle est bien quinonique, comme on le pense ordinairement ;

3° la coloration intense des phtaléines ne se produit pour tous les cas étudiés que si elles contiennent au moins deux fonctions phénol, lesquelles peuvent être fixées sur le même radical aromatique.

4° Contrairement aux résultats obtenus par Oddo concernant la présence des hydrogènes mobiles dans les molécules de phénolphtaléine, j'ai établi que toutes les phtaléines contiennent le nombre d'hydrogènes mobiles correspondant aux formules qui leur sont ordinairement attribuées, ce qui permet d'écarter les schémas proposés par Oddo pour représenter la phénolphtaléine.

En ce qui regarde les conclusions que l'on peut tirer des mesures d'absorption effectuées sur les phtaléines, j'indiquerai en particulier celles qui concernent leur structure.

La stabilité des différentes formes que peuvent prendre les phtaléines suivant les conditions dans lesquelles elles se trouvent varie non seulement avec le solvant, la température, le pH, mais aussi avec la structure du reste de la molécule. La ramification des radicaux alcoyles présents sur les noyaux aromatiques et la présence des groupes — OH stabilisent la forme quinonique colorée, l'influence stabilisante exercée par un groupe — OH phénolique est beaucoup plus accentuée que celle d'un groupe alcoyle. Si on méthyle le groupe phénolique, l'influence stabilisante diminue.

L'existence de deux fonctions phénoliques sur un même noyau aromatique dans la molécule des phtaléines provoque une scission plus ou moins facile de la molécule en solution alcaline concentrée et c'est toujours le diphénol qui est libéré.

L'introduction d'une fonction phénol dans la molécule des phtaléines influe beaucoup sur la coloration en milieu alcalin; d'ailleurs la position de l'oxhydrile phénolique introduit par rapport aux autres chromophores n'est pas indifférente: j'ai observé que le rapprochement de 2 oxhydriles phénoliques chez les phtaléines en solution alcaline produit un effet bathochrome et l'éloignement de ces 2-OH phénoliques produit un effet inverse.

Lorsque le groupe quinonique peut, sur une même molécule, se trouver engagé dans deux noyaux aromatiques comme c'est le cas pour des phtaléines dissymétriques, il semble toujours qu'il se forme un mélange d'isomères.

Au cours de ce travail, j'ai obtenu les corps suivants qui, à ma connaissance, n'avaient pas encore été signalés :

1. Acide *o*-(méthyl-4-thymoyl)-benzoïque.
 2. Acide *o*-thymoylbenzoïque.
 3. Ether diméthylique lactonique de la phénolthymolphtaléine.
 4. Phénol-(méthyl-4-thymol)-phtalide.
 5. Ether diméthylique lactonique de la thymolphtaléine.
 6. Ether triméthylique lactonique de la phénolrésorcinephtaléine.
 7. Ether triméthylique lactonique de la phénolpyrocatéchinephtaléine.
 8. Ether triméthylique lactonique de la phénolhydroquinonephtaléine.
 9. Ether triméthylique lactonique de la thymolpyrocatéchinephtaléine.
 10. Ether triméthylique lactonique de la thymolrésorcinephtaléine.
 11. (Méthyl-4-thymol)-pyrocatéchinephtaléine.
 12. (Méthyl-4-thymol)-résorcinephtaléine.
 13. Phénolthymolphtaléine.
 14. Triacétate de phénolpyrocatéchinephtaléine.
 15. Phénolhydroquinonephtaléine.
 16. Thymolpyrocatéchinephtaléine.
 17. Thymolrésorcinephtaléine.
 18. Benzènepyrocatéchinephtaline.
 19. Phénolthymolphtaline.
 20. Phénolrésorcinephtaline.
-

BIBLIOGRAPHIE

1. BERNTHSEN. — *Chem. Ztg.*, **16** (1892), 1956.
2. H. MEYER. — *Monatsh.*, **20** (1899), 337-369.
3. WADDELI. — *Z. f. phys. chem.*, **2**.
4. GREEN. — *Z. f. Farben und Textilchemie*, **1** (1902), 413.
5. Mme RAMART. — Exp. inédites.
6. BAEYER. — *Ber.*, **38** (1905), 569-590.
7. GOMBERG. — *Ber.*, **40** (1907), 1847-1888.
8. S. P. ACREE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **39** (1908), 528-544.
9. FRASMANN. — *Rec. tr. chim. Pays-Bas*, **46** (1927), 653-698.
10. Mme RAMART. — *Comptes rendus*, **208** (1939), 1094, 1312.
11. BERNARDO ODDO. — *Gaz. chim. ital.*, **42**, II (1912), 204-236.
12. Mme RAMART. — *Comptes rendus*, **208** (1939), 1313.
13. BAEYER. — *Liebig's Ann.*, **372** (1910), 92-95 ; **354** (1907), 172.
14. ORNDORFF. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **39** (1917), 679 697.
15. J. BREDT. — *Liebig's Ann.*, **236** (1886), 225.
16. A. HALLER et GUYOT. — *Comptes rendus*, **119** (1894), 139 ; **129** (1899), 1213 ; *Bull. Soc. Chim.* [3], **25** (1901), 50-56.
17. H. MEYER. — *Monatsh.*, **22** (1901), 786 ; **25** (1904), 475 et 1181 ; **28** (1907), 1235 ; **30** (1909), 481.
18. ORNDORFF. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **38** (1916), 1142 ; **39** (1917), 679 ; **44** (1922), 1519.
19. Mme RAMART. — Exp. inédites.
20. G. HELLER. — *Ber.*, **41** (1908), 3627.
21. H. MEYER. — *Monatsh.*, **25** (1904), 475, 1177 ; **28** (1907), 1235.
22. A. HALLER et GUYOT. — *Comptes rendus*, **129** (1899), 1213.
23. NOURRISSON. — *Bull. Soc. Chim.*, **46** (1886), 208.
24. H. MEYER. — *Monatsh.*, **28** (1907), 1236 ; **34** (1913), 69.
25. K. LAGODZINSKI. — *Ber.*, **28** (1895), 117.
26. TAMBOUR. — *Ber.*, **43** (1910), 1887.
27. FRIEDLANDER. — *Ber.*, t. **26** (1893), 172.
28. A. HALLER et GUYOT. — *Comptes rendus*, **119** (1894), 140.
29. BLICKE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 923.
30. H. MEYER et A. HANTZSCH. — *Ber.*, **40** (1907), 3479 3488.

- 31. J. CHAMBERLAIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **59** (1928), 3091.
 - 32. BLICKE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 923-925.
 - 33. R. MEYER et PFOTENHAUER. — *D. Ch. G.*, **40** (1907), 1445-1450.
 - 34. ROTERING. — *J.* (1875), 596.
 - 35. BLICKE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **54** (1932), 1454-1460.
 - 36. TSCHUGAEFF. — *Ber.*, **35** (1902), 3912.
 - 37. ZEREWITINOFF. — *Ber.*, **40** (1907), 2023.
 - 38. MME RAMART. — *Bull.* [5], **1** (1931), 1133.
 - 39. H. THORP. — *Ber.*, **26**, (1893), 1795 et 1261.
 - 40. MEISENHEIMER. — *Ber.*, **57** (1924), 289.
 - 41. HANTZSCH. — *Z. f. Phys. Chem.*, **11** (1893), 797.
 - 42. R. MEYER. — *Ber.*, **42** (1909), 2825-2838.
 - 43. R. MEYER. — *Ber.*, **28** (1895), 428.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effets chimiques des ultra-sons.

VU ET APPROUVÉ .

Paris, le 17 Juin 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

